

1887.

N^o 8^a.

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XXXI. HEFT 4.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT SIEBENUNDSECHSIGSTEN BANDES
VIERTES HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

MIT EINER FIGURENTAFEL.



LEIPZIG, 1887.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

Geschlossen am 1. Juni 1887.

Inhalt.

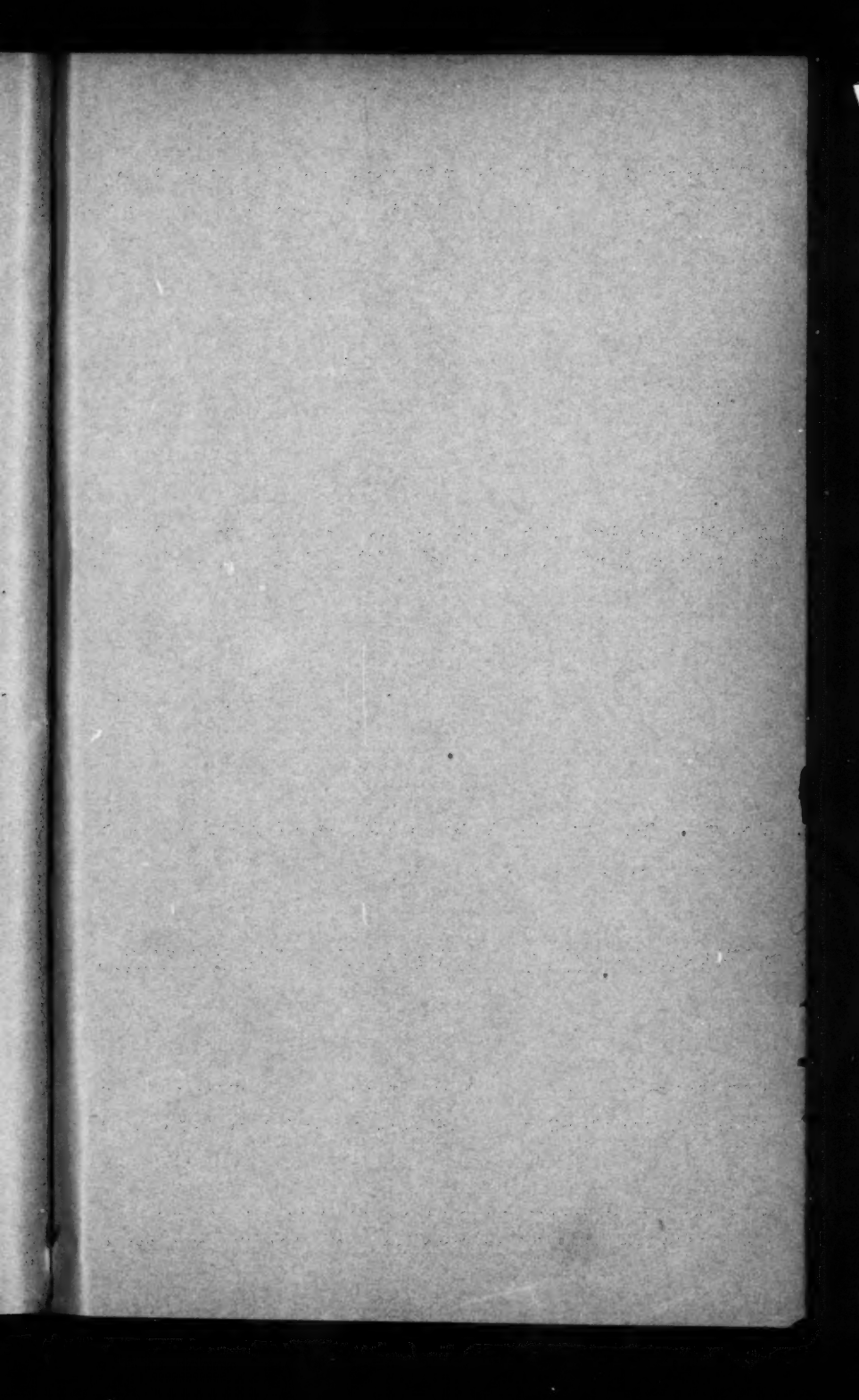
	Seite
I. E. Warburg. Ueber das Kathodengefälle bei der Glimmentladung	545
II. F. Kohlrausch. Bestimmung der Selbstinduction eines Leiters mittelst inducirter Ströme	594
III. — Ueber die Herstellung sehr grosser, genau bekannter electricischer Widerstandsverhältnisse und über eine Anordnung von Rheostatenwiderständen	600
IV. — Ueber die Berechnung der Fernwirkung eines Magnets	609
V. F. Himstedt. Nachtrag zu meiner Ohmbestimmung	617
VI. O. Grotrian. Einfache Methode, ein Galvanometer zu graduiren	624
VII. O. Wiener. Ueber die Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion und Methoden zur Dickenbestimmung dünner Blättchen	629
VIII. — Ueber die Verwendung der durch Zerstäuben einer Kathode hergestellten Metallschichten bei metall-optischen Untersuchungen	673
IX. L. Weber. Zur Theorie des Bunsen'schen Photometers	676
X. W. Voigt. Bestimmung der Elasticitätsconstanten von Beryll und Bergkrystall	701
XI. C. Pulfrich. Das Totalreflectometer	724
XII. — Einfluss der vorderen Prismenfläche bei der Wollaston'schen Methode auf den Neigungswinkel der Grenzlinie gegen die Verticale	734

Die geehrten Herren Mitarbeiter erlaubt sich die Redaction der Annalen behufs correcter Herstellung des Druckes und der Tafeln, sowie richtiger Verwendung der Separatabdrücke ergebenst zu ersuchen:

- 1) die Zeichnungen in möglichst exacter Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in den Text selbst einzufügen);
- 2) Citate am Rande oder unten auf den Seiten der Manuscripte (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen;
- 3) falls ausnahmsweise mehr als die 50 von der Verlagsbuchhandlung gratis abzugebenden Separatabzüge gewünscht werden, dies auf der ersten Seite des Manuscriptes (nicht erst auf den Correcturbogen) gefälligst bemerken zu wollen;
- 4) Reclamationen bezüglich etwaigen Nichtempfanges von Separatabzügen direct an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Die von Morgan und Stokes benutzte Bezeichnung der Brüche: $dy/dx = \frac{dy}{dx}, (a+b)/(c+d) = \frac{a+b}{c+d}$, ist wegen der grossen Erleichterung des Satzes in dem laufenden Worttext (nicht in den auf besondere Zeilen zu stellenden Formeln) auch für die Annalen angenommen worden.

Für die über die Zahl 50 bestellten Separatabdrücke werden berechnet: per Druckbogen oder Theil eines Bogens 5 \mathfrak{g} , per Tafel 5 bis 10 \mathfrak{g} , ferner die Auslagen für Broschüren und Francoendung.



Um Beachtung der diesem Hefte beigelegten Mittheilung,
das Erscheinen eines ausserordentlichen Heftes, No. 8^b der
„Annalen der Physik u. Chemie“ betr. wird hierdurch gebeten.

Verlag von **Joh. Ambr. Barth** in Leipzig.

HOPPE, Edm. Geschichte der Elektrizität. 642 Seiten. gr. 8°.
Mit Figuren. 1884. *M* 13.50.

HAMILTON, William Rowan. Elemente der Quaternionen, heraus-
gegeben von seinem Sohne W. Ed. Hamilton. Deutsch von
P. Glan. Zwei Bände. gr. 8°. 1882—84. *M* 34.—
Das ausführlichste leichtverständlichste Werk über Quaternionen.

C. F. Winter'sche Verlags-handlung in Leipzig.

Soeben erschien:

E. Erlenmeyer's

Lehrbuch der organischen Chemie.

Zweiter Theil.

Die aromatischen Verbindungen.

Begonnen von Dr. Richard Meyer,

fortgesetzt von Prof. Dr. phil. **H. Goldschmidt.**

Erster Band. Sechste Lieferung.

gr. 8. geh. Preis 3 *M*.

Alle Abnehmer der bisher erschienenen Lieferungen des wichtigen
Werkes machen wir auf diese neue noch besonders aufmerksam; die
Fortsetzung erscheint regelmässig und in kurzen Zwischenräumen.

Verlag von **Quandt & Händel** in Leipzig.

Am 20. Juni wurde ausgegeben:

Die **zweite** Lieferung

von

Weinhold, physikalische Demonstrationen.

Zweite verbesserte Auflage.

Preis 7 *M* 50 *S*.

Die 3. (Schluss-) Lieferung erscheint im September.

Die neuesten (10. u. 11.) Hefte des

Journal für prakt. Chemie, herausgeg. von **E. v. Meyer**
(Leipzig, J. A. Barth)

enthalten folgende Original-Abhandlungen:

K. Elbs: Beiträge zur Kenntniss aromatischer Ketone. Zweite
Mittheilung. — **A. Michael:** Ueber das Verhalten von Oxalsäureäther zu
Resorcin. — **Adolf Senf:** Zur Kenntniss des Cyananilins, Cyanphenyl-
hydrazins und analoger Verbindungen. — **O. T. Christensen:** Beiträge
zur Chemie des Mangans und des Fluors. — **Chr. Göttig:** Ueber die
Krystallisation der Alkalihydrate aus alkoholischer Lösung.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

er

te
zu
71-
ge
lie

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXXI.

I. Ueber eine neue polare Wirkung
des Magnetismus auf die galvanische Wärme
in gewissen Substanzen;
von Albert von Ettingshausen in Graz.

(Im Auszuge mitgetheilt im Anzeiger d. k. Acad. d. Wiss. in Wien 1887.
Nr. II u. VIII.)

(Hierzu Taf. VI Fig. 1–2.)

Vor einiger Zeit wurde über ein von mir und W. Nernst beobachtetes Phänomen berichtet¹⁾, welches darin besteht, dass in einer von einem Wärmestrome durchflossenen Metallplatte (Bi, Sb, Co, Ni, Fe), die in ein starkes magnetisches Feld gebracht wird, wobei die Kraftlinien desselben die Platte senkrecht schneiden, electromotorische Kräfte auftreten. Wir nannten die Erscheinung einen „thermomagnetischen Effect“ und konnten bei Wismuth sowohl einen transversalen, d. h. zum Wärmestrom senkrecht gerichteten, als auch einen longitudinalen, in der Richtung des Wärmestromes wirkenden, constatiren; ersterer, zugleich der bei weitem stärkere, ändert seine Richtung bei Commutirung des das Magnetfeld erregenden Stromes.²⁾

Es lag der Gedanke nahe, die Umkehrung der Erscheinung zu versuchen, also in einer von einem galvanischen Strom durchflossenen Platte eine Ungleichheit der Temperatur nachzuweisen, welche durch Einwirkung magnetischer

1) v. Ettingshausen u. Nernst, Anz. d. kais. Acad. in Wien Nr. XIII. p. 114. 1886. Wied. Ann. 29. p. 343. 1886.

2) Die von Seebeck (1823) entdeckten thermoelectrischen Ströme wurden ursprünglich als „thermomagnetische“ bezeichnet (Wiedemann, Electr. 2. p. 247); da die von uns beobachteten Ströme in der That durch die Wirkung von Wärmeströmung und Magnetismus zu Stande kommen, so glaubte ich obigen Namen für dieselben gebrauchen zu dürfen.

Kräfte verursacht würde. Die Aehnlichkeit, welche Hr. Prof. Boltzmann¹⁾ zwischen dem Verhalten von Gasen und demjenigen von Wismuth im magnetischen Felde gefunden, führte ihn auf die Vermuthung, dass die bekannte Lichtverschiebung in Geissler'schen Röhren unter Wirkung des Magnetismus ein Analogon in der seitlichen Verschiebung der Wärme in einer von einem electrischen Strom durchflossenen Wismuthplatte haben könne: auch von diesem Gesichtspunkte schien daher die Ausführung des Versuches von Interesse.

Bei den ersten hierauf abzielenden Experimenten benutzte ich eine rechteckige Wismuthplatte von 3,1 cm Länge, 2,4 cm Breite und etwa 0,04 cm Dicke. An den kürzeren Seiten der Platte waren dicke Kupferdrähte in der ganzen Ausdehnung dieser Seiten angelöthet, sie dienten zur Leitung für den die Platte durchfliessenden Strom J ; in der Mitte einer Langseite war die eine Löthstelle eines Neusilber-Kupfer-Thermoelementes an die Platte gelöthet, während die andere Löthstelle in ein Gefäss mit Wasser von Zimmertemperatur tauchte: das Thermoelement war mit einem Wiedemann'schen Spiegelgalvanometer verbunden. Durch die Platte wurde der Strom von zwei Bunsen'schen Elementen geleitet, dessen Intensität durch einen dickdrahtigen Rheostaten abgeändert und an einer Tangentenbussole (mit Spiegelablesung) gemessen werden konnte. Infolge der Erwärmung der Platte durch den Strom J erhält man zunächst eine Ausweichung der Galvanometernadel, die bald stationär wird.

Die allseitig mit Watte umgebene Platte befindet sich zwischen den ausgedehnten, kreisförmigen (mit Papier beklebten) Polflächen eines Ruhmkorff'schen Electromagnets. Erregt man letzteren, so beobachtet man eine anfangs rasche, dann langsamere Veränderung in der Einstellung der Nadel, und letztere nimmt nach einiger Zeit einen ziemlich constanten Stand an; beim Oeffnen des magnetisirenden Stromes kehrt die Magnetnadel wieder allmählich auf ihre frühere Stellung zurück. Die Unterschiede der Einstellungen lassen sich mit genügender Sicherheit erhalten, wenn man jedesmal

1) Boltzmann, Anz. d. kais. Acad. in Wien Nr. XXIV. p. 217. 1886.

eine bestimmte Zeit (z. B. 1 Minute) nach Schliessung, resp. Oeffnung des magnetisirenden Stromes den Stand abliest. Der Versuch lehrte, dass die Einstellungen der Galvanometernadel auf entgegengesetzten Seiten der ohne Erregung des Magnetfeldes stattfindenden Lage waren, wenn die Richtung des den Electromagnet erregenden Stromes die entgegengesetzte war, ferner, dass die Einstellungen bei dauernd erregtem Electromagnet auch mit der Richtung des die Platte durchfliessenden Stromes J wechselten.

Der Sinn der Ausweichungen der Nadel zeigte, dass die Temperatur der an der Platte befestigten Löthstelle jedesmal dann erhöht wurde, wenn man von der Eintrittsstelle des Stromes J in die Platte zur Löthstelle durch eine Bewegung im Sinne der das Magnetfeld ersetzenden Ampère'schen Ströme gelangt. Würde man daher die Erscheinung ansehen als eine Verschiebung der Strömungslinien in der Platte, wodurch die Strömung in einem Plattentheil verdichtet, im anderen aber verdünnt würde, so fände die Verschiebung entsprechend der ponderomotorischen Wirkung nach der Ampère'schen Regel statt. Die Ausweichungen der Galvanometernadel waren ziemlich bedeutend (bis zu 60 Scalentheilen), indess bei ungeänderter Richtung des Stromes J die Absolutwerthe nicht gleich gross für die beiden Richtungen des den Electromagnet erregenden Stromes.

Man sieht aus dem Angegebenen, dass die Erwärmung, beziehungsweise Abkühlung nicht in der Weise auftritt, dass man den Versuch als eine Umkehrung des transversalen thermomagnetischen Phänomens ansehen dürfte; die Temperaturänderungen müssten nämlich (nach Analogie mit dem Peltier'schen Effect) gerade in entgegengesetzter Weise stattfinden, als die Beobachtung ergibt. Die thermomagnetische Wirkung erwies sich sehr kräftig und war vollkommen normal; sie trat nämlich in der Weise auf, dass man von der Stelle, wo der Wärmestrom in die Platte eintritt, zur Eintrittsstelle des thermomagnetischen Stromes durch eine Bewegung entgegengesetzt der

Richtung der Ampère'schen Ströme des Magnetfeldes gelangt.

Um die Resultate einwurfsfrei zu erhalten und zugleich die Wirkung zu verstärken, legte ich die beiden Löthstellen des Neusilber-Kupfer-Elementes an zwei einander gegenüberliegenden Stellen in der Mitte der Langseiten an die Wis-muthplatte an; jedoch waren beide Löthstellen durch zwischengelegte Glimmerblättchen aufs sorgfältigste von der Platte isolirt.

Nun war nach dem Schliessen des Stromes J nur eine sehr geringe Aenderung des Standes der Galvanometernadel zu bemerken, da beide Löthstellen nahe gleiche Temperatur hatten. Die Erregung des Magnetfeldes rief wieder die Wirkung in der oben angegebenen Weise hervor, und die Nadeleinstellungen erfolgten mit solcher Regelmässigkeit, dass sich messende Versuche ausführen liessen. In dem homogenen Feld $M = 6400$ (cm gr sec) fanden sich z. B. die der Temperaturdifferenz der Löthstellen entsprechenden Galvanometernadel-Ausweichungen i , als die Intensität des Plattenstromes $J = 2,89$ Amp. war:

$$\begin{array}{ll} \text{A) } i = 9,0 + \left. \begin{array}{l} \\ 9,2 - \end{array} \right\} \cdot \text{Mittel } 9,1, & \text{B) } i = 10,5 - \left. \begin{array}{l} \\ 10,0 + \end{array} \right\} \cdot \text{Mittel } 10,2. \end{array}$$

A) und B) bedeuten die beiden Richtungen des Stromes J in der Platte; bei A) fliesst J von links nach rechts durch dieselbe. Die beiden untereinander geschriebenen Zahlen sind die Nadelausweichungen in Scalentheilen bei entgegengesetzten Richtungen des den Electromagnet erregenden Stromes, jedesmal von der Ruhelage der Nadel ohne Erregung des Magnetfeldes gezählt, und zwar fliessen im ersten Falle (obere Zahlen) für einen auf die Platte hinblickenden Beobachter die Feldströme im Sinne der Uhrzeigerbewegung (Nordpol vor, Südpol hinter der Platte); endlich bedeuten die beigesetzten Zeichen \pm , dass die Ausweichungen der Galvanometernadel respective gegen die grossen oder kleinen Zahlen der Scala erfolgten. Einer Ausweichung gegen die grossen Zahlen entspricht dabei eine Temperaturerhöhung der am oberen Plattenrande befindlichen Löthstelle des

Thermoelementes gegen die Temperatur der anderen. Jede der unter i angegebenen Zahlen ist das Resultat aus 6 bis 8 Beobachtungen, abwechselnd bei Schliessung und Oeffnung des die Eisenkerne des Electromagnets umfliessenden Stromes.

Floss durch die Wismuthplatte kein Strom ($J = 0$), so zeigte sich bei den entgegengesetzten Felderregungen durchaus keine Wirkung auf das Thermoelement.

Für $J = 5,72$ Amp. waren die Ausweichungen:

$$\begin{array}{ll} \text{A) } i = 16,5 + \} & \text{Mittel } 17,0, \\ & 17,5 - \} \\ \text{B) } i = 20,5 - \} & \text{Mittel } 19,3; \\ & 18,2 + \} \end{array}$$

also scheint die Temperaturdifferenz am oberen und unteren Plattenrande (bei gleicher Feldintensität M) der Stromstärke J in der Platte proportional zu sein.

Noch besser gelangen die Beobachtungen mit einer Doppelplatte aus Wismuth. Zwei gleiche Platten, jede 3,5 cm lang, 2,5 cm breit und 0,043 cm dick, waren, mit ihren Flächen parallel nebeneinander, derart an zwei Kupferdrähte gelöthet, dass der Strom J sie getheilt durchfloss; der Plattenabstand war etwa 1 mm, und die Löthstellen des Thermoelementes wurden in den Zwischenraum, durch Glimmerblättchen beiderseits von den Platten wohl isolirt, am oberen und unteren Plattenrande eingeschoben.

Bei der Intensität des magnetischen Feldes $M = 6400$ ergab sich für $J = 1,76$ Amp. (Stärke des ungetheilten Stromes) im Mittel die Nadelausweichung $i = 17,3$ Scalentheile, für $J = 3,28$ Amp. aber $i = 32,2$; also die Wirkung sehr genau der Intensität des durch die Doppelplatte geleiteten Stromes proportional.

Es wurde ferner die Abhängigkeit von der Stärke des magnetischen Feldes untersucht; für:

$$\begin{array}{llll} M = 4290, & J = 3,05 \text{ Amp.} & \text{war } i = 20,3 \text{ Scalentheile,} \\ & 6250, & 3,05 \text{ " " } & 29,9 \text{ " " ;} \end{array}$$

es ist also die Wirkung auch der Intensität des magnetischen Feldes proportional.

Wurde anstatt des galvanischen Stromes ein Wärmestrom durch die Platte geleitet, so zeigten die zwischen den Platten isolirt angebrachten Löthstellen des Thermoelementes

nicht die geringste Temperaturdifferenz, wenn das Magnetfeld in dem einen oder anderen Sinne erregt wurde. Die Empfindlichkeit des mit dem Thermoelemente verbundenen Galvanometers war bei den beschriebenen Versuchen eine solche, dass 1 Scalentheil Ausweichung einem Strome 0,14 Mikro-Ampère entsprach.

Analog wie ich das Auftreten einer electricischen Potentialdifferenz an den Rändern der von einem Wärmestrom durchflossenen Platte infolge der Wirkung magnetischer Kräfte als „thermomagnetischen Effect“ bezeichnet habe, so möge die ungleiche Temperaturvertheilung, welche der Magnetismus in der vom galvanischen Strom durchflossenen Platte hervorruft, „galvanomagnetische Temperaturdifferenz“ genannt werden.

Um zu ermitteln, ob sich in verschiedenen Wismuthplatten die neue Erscheinung in verschiedener Intensität zeigt, namentlich, ob in Wismuth, welches das Hall'sche Phänomen in grösserer Stärke liefert, auch die galvanomagnetische Temperaturdifferenz bedeutender ist, untersuchte ich eine zweite Doppelplatte (II); jede einzelne Platte hatte 7 cm Länge, 1,9 cm Breite und 0,079 cm Dicke; die früher erwähnte Doppelplatte (I) wurde auch auf dieselbe Breite 1,9 cm wie (II) gebracht. Die Empfindlichkeit des Galvanometers war etwas geringer, als bei den früheren Versuchen, sodass die Nadelausweichung von 1 Scalentheil durch den Strom 0,182 Mikro-Ampère hervorgebracht wurde.

Mit der Doppelplatte (II) fand sich im Felde $M = 5900$ für den ungetheilten Strom:

$$J = 3,22 \text{ Amp.}, \quad i = 21,5 \text{ Scalentheile}, \\ 5,51 \text{ „} \quad 36,4 \text{ „} \quad ;$$

andererseits war bei gleichem Strom $J = 4,50 \text{ Amp.}$, aber verschiedenen Feldstärken:

$$M = 4400, \quad i = 22,3 \text{ Scalentheile}, \\ 6370, \quad 32,5 \text{ „} \quad ,$$

wodurch sich wieder die Proportionalität des Thermostromes (i), also der Temperaturdifferenz der Ränder, mit J und M bestätigt.

Die Doppelplatte (I) dagegen gab für $J = 4,57$ Amp. und:

$$\begin{array}{rcl} M = 4360, & i = 42,8 & \text{Scalentheile,} \\ 6310, & 61,3 & \text{,,} \end{array}$$

Bezieht man die mit beiden Doppelplatten erhaltenen Resultate auf gleiche Gesamtintensität des die Platten durchfließenden Stromes J und auf gleiche Stärke des magnetischen Feldes, so findet man, dass die erzeugten Temperaturdifferenzen der Plattenränder bei (I) und (II) im Mittel im Verhältniss 1,89:1 stehen. Nun ist die Breite von (I) und (II) die gleiche, die Dicken dagegen sind sehr verschieden (0,043 und 0,079 cm); die Querschnitte stehen also im Verhältniss 1:1,84; es scheint also hier bei gleicher Feldstärke M und gleicher Intensität des Gesamtstromes J die Temperaturdifferenz an den Rändern nahe dem Querschnitt (der Dicke) der Platten verkehrt proportional zu sein.

Das Wismuth, aus dem die Doppelplatten (I) und (II) hergestellt waren, hatte verschiedene Provenienz. Es wurden nun die Hall'schen Drehungsvermögen R für die einzelnen Platten bestimmt bei Feldstärken, welche den oben angegebenen nahe kommen; jede Platte hatte längs der kurzen Seiten ausgedehnte Electroden für den Hauptstrom, während in den Mitten der Langseiten am Plattenrande punktförmige (d. h. sehr wenig ausgedehnte) Electroden für den derivirten (Hall-) Strom angelöthet waren: es sind dies Kupferdrähte, die an den Enden zu ganz kleinen Oesen gebogen wurden. Die Platten befanden sich bei den Messungen in einem schmalen, mit Wasser (von Zimmertemperatur) gefüllten Troge, dessen Seitenwände aus Glimmerplatten gebildet waren, zwischen den Magnetpolen. Ich bezeichne die Einzelplatten, aus denen je eine Doppelplatte bestand, durch die beigesetzten Indices 1 und 2. Ich erhielt für:

Platte (I) ₁	$M = 4240,$	$R = 5,42;$	$M = 6250,$	$R = 4,59;$
" (I) ₂	4220,	6,28;	6410,	5,18;
" (II) ₁	4200,	9,60;	6490,	8,54;
" (II) ₂	4220,	8,11;	6250,	7,36.

Die Platten (I)₁ und (I)₂ haben also bedeutend kleinere Drehvermögen als die Platten (II)₁ und (II)₂, bezogen auf gleiche Intensität des magnetischen Feldes; es ist für die

Doppelplatte (I), entsprechend den Feldstärken $M = 4220$ und 6330 die Grösse R ungefähr $5,8$, resp. $4,9$, während für die Doppelplatte (II) die betreffenden Werthe $8,9$, resp. $7,9$ sind. Die Drehvermögen von (I) und (II) stehen etwa im Verhältniss $1:1,6$, während die „galvanomagnetischen Temperaturdifferenzen“ bei (I) und (II), bezogen auf die gleiche Stromesdichtigkeit in den Platten nur wenig verschieden sind.

Um den an den Rändern der Platten im magnetischen Felde auftretenden Temperaturunterschied in Celsiusgraden auszudrücken, wurde die Ausweichung bestimmt, welche die Galvanometernadel bei 1° Temperaturdifferenz der Löthstellen des Thermoelementes zeigte; dieselbe war nahe 47 Scalentheile. Demnach rief bei der Doppelplatte (I) die magnetische Feldintensität $M = 6310$, als der ungetheilte Strom $J = 4,57$ Amp. war, eine Temperaturdifferenz der Ränder von ungefähr $1,3^\circ$ C. hervor. Dieses Resultat wurde noch durch Messung des Widerstandes der Leitung, welche Galvanometer und Thermoelement enthielt, controlirt; der letztere wurde $1,53$ Ohm gefunden. In dem eben erwähnten Falle, wo der durch den Temperaturunterschied der Plattenränder erzeugte Thermostrom $61,3$ Scalentheile Ausweichung gab, also seine Intensität $11,1$ Mikro-Amp. betrug, war daher die electromotorische Kraft des Thermoelementes $17,0$ Mikro-Volt. Durch Vergleich mit einem Clark'schen Normalelement wurde (nach der Compensationsmethode) die electromotorische Kraft des Thermoelementes für 1° Temperaturdifferenz der Löthstellen zu nahe 13 Mikro-Volt bestimmt, sodass der Temperaturunterschied der Plattenränder hieraus ebenfalls zu $1,3^\circ$ C. folgt.

Da man durch Erhöhung der Stromintensität J die Wirkung leicht noch beträchtlich vergrössern kann, so musste sie sich auch mit einer weniger empfindlichen thermometrischen Vorrichtung nachweisen lassen. Ich liess mir von dem hiesigen Glasbläser, Hrn. G. Eger, ein Differentialluftthermometer anfertigen; dieses besteht aus zwei kleinen flachen Glasgefässen, verbunden durch ein enges Glasrohr, welche in den Zwischenraum einer Wismuthdoppelplatte gebracht werden, sodass sie sich längs des oberen und unteren Randes

der Platten befinden. In das Glasrohr ist ein Tropfen Alkohol gebracht, der als Index dient. Jede einzelne Wismuthplatte war 7 cm lang, 2,9 cm breit und 0,082 cm dick; der Zwischenraum zwischen denselben war etwa 0,25 cm. Als ein Strom von der Gesamtintensität $J = 12,8$ Amp. durch die Platten floss, verschob sich der Alkoholindex, wenn der den Electromagnet erregende Strom commutirt wurde, um $9\frac{1}{2}$ cm, was einer Temperaturdifferenz von etwa 6° C. entspricht, welche im oberen und unteren Theile der Platten bei Umkehr der Feldrichtung auftritt; die Stärke des magnetischen Feldes war $M = 7700$. Änderte man bei gleichbleibender Erregungsweise des Magnetfeldes nur die Richtung des Plattenstromes J , so zeigte sich dieselbe Verschiebung des Flüssigkeitsindex im Glasrohre.

Die Ursache der Ungleichheit der Temperatur in der Platte könnte in einer Verdichtung und Verdünnung der Stromcurven infolge der magnetischen Wirkung liegen. Es schien daher wichtig, dies durch ein directes Experiment zu prüfen; dasselbe gab jedoch keine sichere Entscheidung der Frage, obwohl es sehr wahrscheinlich wurde, dass eine Veränderung der Stromesdichte in den Plattentheilen durch magnetische Kräfte nicht eintritt.

Der Versuch, dessen Idee von Hrn. Prof. Boltzmann herrührt, bestand darin, dass in den Zwischenraum der eben erwähnten Wismuthdoppelplatte eine flache Inductionsspirale mit elliptisch gestalteten Windungen, von den Platten durch Glimmer sorgfältig isolirt, eingeschoben wurde; die Längsaxe der Windungen fiel mit der Längsrichtung der Doppelplatte zusammen. Es wurde nun durch letztere ein starker intermittirender Strom $J = 17$ Amp. hindurchgeleitet, die Enden der Inductionsspirale zu einem sehr empfindlichen Galvanometer geführt und durch einen Disjunctor entweder nur die Oeffnungs- oder nur die Schliessungsinductionsströme ins Galvanometer geleitet. Ich verwendete hierbei ein Instrument von Carpentier, das mir Hr. Dr. F. Streintz freundlichst zur Verfügung gestellt hatte. Da sich die Wirkung der durch den intermittirenden Strom in den oberen und unteren Theilen der Windungen inducirten Ströme nicht

genau aufhob, wurde die Galvanometernadel durch passende Schaltung eines Daniell'schen Elementes (zwischen zwei durch einen sehr kleinen Widerstand voneinander getrennte Stellen der Leitung) nahe auf die Ruhelage zurückgeführt. Es war dann zu erwarten, dass eine Verdichtung, resp. Verdünnung der Stromcurven im oberen oder unteren Theile der Platten durch eine Aenderung der Inductionswirkung angezeigt werde. Nun nahm zwar bei Erregung des magnetischen Feldes in dem einen oder anderen Sinne die Galvanometernadel verschiedene Einstellungen an, indess lagen beide auf derselben Seite der ohne Erregung des Feldes stattfindenden Ruhelage; auch bemerkte man, sobald die Doppelplatte zwischen die noch nicht erregten Eisenkerne gebracht wurde, jeden Einzelstoss, deren 6—7 in der Secunde erfolgten, durch eine kleine Zuckung der Nadel, weshalb ich zur Annahme neige, dass die Aenderungen der Nadelstellung von einer Rückwirkung der durch den intermittirenden Plattenstrom in der Masse der Eisenkerne erzeugten Inductionströme herrührten. Die Bahnen der im Eisen verlaufenden Ströme werden durch die Magnetisirung desselben geändert und daher auch ihre Rückwirkung auf die Inductionsspirale alterirt. Ausserdem tritt bekanntlich im Wismuth eine starke Vermehrung des Leitungswiderstandes im magnetischen Felde auf; da diese bei beiden Richtungen des Feldes nicht genau gleich ist, überdies kaum vorausgesetzt werden darf, dass die einzelnen Theile der Platte homogen seien, so sind die beobachteten geringen Stellungsunterschiede der Galvanometernadel auch aus diesen Ursachen leicht erklärlich.¹⁾

Ich suchte nun durch einige messende Versuche den Einfluss festzustellen, welchen Breite und Dicke der Wismuthplatten auf die Grösse der zu beobachtenden Temperaturdifferenz der Ränder haben. Freilich können die Bestimmungen nur mehr oder weniger angenäherte sein, da die

1) Einige allerdings nur flüchtige Versuche Prof. Boltzmann's, nach dieser Methode die Frage zu entscheiden, ob in Geissler'schen Röhren der Strom selbst oder blos die Lichterscheinung durch den Magnetismus verschoben werde, ergaben bisher ebenfalls noch keine sicheren Resultate.

Temperaturbeobachtungen wegen der die Thermoelemente von den Platten trennenden Glimmerblättchen stets etwas fehlerhaft sind. Zuerst verwendete ich zwei Doppelplatten D_1 und D_2 (s. Fig. 1), die derart aneinander gelöthet waren, dass ihre Mittellinien zusammenfielen, und welche von demselben galvanischen Strom J hintereinander durchflossen wurden. Die Länge jeder Doppelplatte war nahe 1,8 cm, die Breiten resp. 4,13 und 2,15 cm, jede einzelne Wismuthplatte hatte 0,063 cm Dicke. Die Löthstellen der Thermoelemente befanden sich wieder in der Mitte des oberen und unteren Randes jeder Doppelplatte. Bei dem (ungetheilten) Strome $J = 8,15$ Amp. und der absoluten Feldstärke $M = 7150$ war die Temperaturdifferenz für die Doppelplatte D_1 durch eine Nadelausweichung von 97,2 Scalentheilen an dem mit dem Thermoelement verbundenen Galvanometer gemessen, wenn die Magnetisirung des Electromagnets in die entgegengesetzte verwandelt wurde; brachte man das Thermoelement von D_2 mit dem Galvanometer in Verbindung, so beobachtete man eine Ausweichung von 173 Scalentheilen. Da der Widerstand der Leitung (Thermoelement und Galvanometer) bei beiden Versuchen nicht genau der gleiche war, sondern derselbe im ersten Falle 1,67, im zweiten aber 1,80 S.-E. betrug¹⁾, so ist das Verhältniss der galvanomagnetischen Temperaturdifferenzen an D_1 und D_2 , hervorgebracht durch den gleichen Gesamtstrom J und das gleiche magnetische Feld, $= 97,2 : 1,67 : 173 : 1,80$, d. i. $1 : 1,92$; es gibt also das schmälere Plattenpaar die grössere Temperaturdifferenz.

Genau dasselbe Verhältniss lieferte ein zweiter Versuch, wo die Widerstände der Thermoelemente einander nahe gleich waren, sodass Thermoelement und Galvanometer für $D_1 : 1,67$, für $D_2 : 1,72$ S.-E. Widerstand hatten; beim Strom $J = 7,74$ Amp. und dem Felde $M = 8290$ erhielt man Nadelausweichungen von 99,9 und 186,5 Scalentheilen, daher das Verhältniss der Temperaturdifferenzen an D_1 und D_2 , $= 99,9 : 1,67 : 186,5 : 1,72 = 1 : 1,92$. Dieses Verhältniss ent-

1) Der Unterschied der Widerstände rührt daher, dass der Neusilberdraht und die dünnen Kupferdrähte der Thermoelemente an beiden Doppelplatten verschiedene Längen hatten.

spricht sehr genau dem reciproken Verhältnisse der Plattenbreiten ($2,15:4,13 = 1:1,916$).

Darauf wurde die Breite der ersten Doppelplatte D_1 auf 1,42 cm reducirt, sodass diese schmäler war als D_2 ; nun waren die galvanomagnetischen Effecte der beiden Doppelplatten einander ungefähr gleich, es überwog sogar die Wirkung der breiteren Platte um mehrere Procente.

Der Umstand, dass bei diesen Versuchen die Breite der Platten grösser oder noch beiläufig ebenso gross wie ihre Länge war, kann die Resultate stark beeinflussen. Um daher einfachere Verhältnisse zu haben, auch den eventuellen Einfluss der Verschiedenartigkeit des Materials möglichst zu verringern, stellte ich Messungen mit einer Doppelplatte an, wobei Breite und Dicke der Einzelplatten verändert wurden, und zugleich die Länge der Platten die Breite derselben stets erheblich übertraf.

Die Dimensionen dieser neuen Doppelplatte waren ursprünglich: Länge 5,4, Breite 1,82, mittlere Dicke jeder Einzelplatte 0,182 cm. Bei der Commutirung des magnetischen Feldes $M = 7600$ und der (Gesamt-) Stromstärke $J = 7,45$ Amp. gab die hervorgerufene Temperaturdifferenz der Plattenränder 106 Scalentheile Stellungunterschied der Nadel des Galvanometers; die für $J = 1$ Amp. entfallende Wirkung ist daher 14,2 Scalentheile. Beide Wismuthplatten wurden sodann von den Kupferdrähten losgelöthet und durch Befeilen auf die mittlere Dicke 0,088 cm gebracht; darauf ward der Versuch bei gleichem M wiederholt. Die Stromintensität war $J = 7,38$ Amp., der Stellungsunterschied der Nadel 183 Scalentheile, also die auf $J = 1$ Amp. bezogene Wirkung jetzt 24,8 Scalentheile. Das Verhältniss der Temperaturdifferenzen ist daher in beiden Fällen $1:1,75$, das reciproke der Plattendicken $1:2,07$.

Ferner verringerte ich die Breite der Doppelplatte auf 1,08 cm und beobachtete bei gleichem M wie oben für $J = 3,85$ Amp. einen Thermostrom, der bei Feldcommutirung die Nadelstellung um 113,7 Scalentheile verschob, während für $J = 7,22$ Amp. die entsprechende Verschiebung 208 Scalentheile ausmachte. Als Maass der Temperaturdifferenz der

Ränder folgt für $J = 1$ Amp., beziehungsweise 29,5 und 28,8, also im Mittel 29,2 Scalentheile. Der Effect ist somit von 1 auf 1,18 gestiegen, während die Breite der Doppelplatte im Verhältniss von 1,68:1 abnahm. Ist also die Platte stets bedeutend länger als breit, so geht bei verschiedener Breite und Dicke derselben die beobachtete Temperaturdifferenz der Ränder nicht einfach der Stromdichtigkeit proportional, sondern sie wächst langsamer als diese.

Sämmtliche Beobachtungen sind natürlich bei beiden Richtungen des Stromes J in den Platten gemacht; die in beiden Fällen auftretenden Wirkungen differirten meist nur wenig voneinander, und es wurde der Mittelwerth genommen; die Ablesung des Nadelstandes geschah 1 Minute nach der Commutirung des den Electromagnet erregenden Stromes.

Ausser Wismuth untersuchte ich noch einige andere Substanzen und fand das neue Phänomen sehr deutlich auftretend in einer Platte aus reinem Tellur (Länge 3,5, Breite 2,2, Dicke 0,14 cm). Als Electroden für den Strom J dienten angeschmolzene Platindrähte. Da ich nur eine einzelne Platte besass, so waren die Löthstellen des Thermoelementes einfach an die Mitten der freien Ränder, durch Glimmer vor der directen Berührung des Tellurs geschützt, angelegt.

Bei den ersten Versuchen leitete ich einen verhältnissmässig starken Strom $J = 3$ Amp. durch die Platte, welche sich dabei bedeutend erwärmte; es musste die Nadel des Galvanometers mit Hülfe des compensirenden Daniell'schen Elementes (s. o.) in die Nähe der Ruhelage zurückgeführt werden. Beim Erregen des magnetischen Feldes $M = 5430$ in dem einen und dem anderen Sinne erhielt ich in beiden Fällen und für beide Richtungen des Stromes J Ausweichungen der Nadel nach derselben Seite der Scala, aber von sehr verschiedener Grösse. Unter Beibehaltung der oben (p. 740) angenommenen Bezeichnungen war z. B.:

$$\begin{array}{ll} \text{A) } i = 120 + & \text{B) } i = 12 + \\ & 14 + \quad \quad 116 + \end{array}$$

Die Einstellungen geschahen nicht mit derselben Regelmässigkeit, wie bei Wismuth; auch verschob sich die Ruhelage (bei unerregtem Felde) allmählich. Jedenfalls zeigt sich aber

ein Einfluss des Magnetismus auf die Wärmevertheilung in der Tellurplatte.

Bei einem anderen Versuche war die Intensität des Stromes $J = 0,96$ Amp., dagegen jene des Feldes $M = 6750$. Nun erfolgten bei den entgegengesetzten Erregungsweisen des Magnetfeldes die Nadeleinstellungen zu beiden Seiten der (ohne Felderregung stattfindenden) Ruhelage mit ziemlicher Regelmässigkeit, doch waren die Ausweichungen nach den beiden Seiten nicht gleich gross. Floss der Strom J in der entgegengesetzten Richtung durch die Platte, so waren auch die Nadelausweichungen nach entgegengesetzten Seiten bei derselben Erregungsweise des magnetischen Feldes. Die der Feldcommutirung entsprechenden Stellungsunterschiede der Magnetnadel differirten voneinander, je nach der Richtung des Stromes J . Es zeigte sich, dass die Temperaturdifferenz der Plattenränder unter den angegebenen Verhältnissen bei der Commutirung der Feldrichtung ungefähr 1° C. erreichte, und zwar entsprach die Erscheinung dem Sinne nach jener beim Wismuth.

Es sei mir bei dieser Gelegenheit zu bemerken gestattet, dass ich im Tellur auch transversalen „thermomagnetischen Effect“ beobachtet habe; derselbe tritt ebenfalls in demselben Sinne auf wie im Wismuth.¹⁾ Es wurde beim Versuch die eben beschriebene Tellurplatte verwendet; die zum Galvanometer führenden, für den thermomagnetischen Strom dienenden Electroden waren dünne Platindrähte, in der Mitte der Langseiten der rechteckigen Platte mit einer Stichflamme angeschmolzen. Zur Erzeugung des Wärmestromes in der Platte wird letztere längs der kurzen Seiten von Kupferrohren umfasst, deren Querschnitt die Gestalt Fig. 2 hat; durch eine Röhre fliesst Eiswasser, durch die andere strömt Wasserdampf. Ebenso wie bei den früheren Versuchen war die Platte allseitig mit Watte umgeben.

1) Das Drehungsvermögen R des Tellurs hat jedoch entgegengesetztes Vorzeichen, als jenes von Wismuth (Wien. Ber. 94. p. 597 u. 828. 1886); für die erwähnte Platte ist es beiläufig $+500$. Soweit meine bisherigen Beobachtungen reichen, nimmt für Tellur R nicht ab mit wachsender Feldstärke M .

Da die an die Tellurplatte angeschmolzenen Platindrähte mit dieser ein empfindliches Thermoelement bilden und die beiden Ableitungsstellen nicht genau auf einer Isotherme liegen, so musste der vorhandene Thermostrom zunächst auf die schon wiederholt erwähnte Weise compensirt werden. Bei abwechselndem Schliessen und Oeffnen des das Magnetfeld ($M = 3460$) erregenden Stromes traten dauernde Ausweichungen der Galvanometernadel, je nach dem Sinne der Felderregung nach entgegengesetzten Seiten auf; doch waren sie ihrer Grösse nach sehr verschieden (beim Schliessen und Oeffnen des Magnetstromes in dem einen Sinne 59, bei der entgegengesetzten Art der Felderregung aber 104 Scalentheile; bei Commutirung des Feldes 166 Scalentheile). Von der Eintrittsstelle des Wärmestromes in die Tellurplatte gelangt man zur Eintrittsstelle des thermomagnetischen Stromes durch eine Bewegung gegen die Richtung der Ampère'schen Ströme des Feldes. Die electromotorische Kraft, welche den thermomagnetischen Strom veranlasst, betrug bei dem beschriebenen Versuch nahe 150 Mikro-Volts für die Commutirung des Magnetfeldes.

Auf galvanomagnetischen Effect untersuchte ich ferner chemisch reines Antimon, fand jedoch bei einer Doppelplatte dieses Metalls (Breite 2, Dicke 0,14 cm) nur eine äusserst geringe Temperaturdifferenz; auch hier war die Erscheinung in demselben Sinne wie bei Wismuth und Tellur. Der Strom J war circa 15 Amp., M etwa 7800. Bei zwei anderen Doppelplatten aus käuflichem Antimon konnte ich nicht mit Sicherheit eine Temperaturdifferenz an den Rändern constatiren.

Ebensowenig gelang es mir, bei Verwendung von Doppelplatten aus Eisen, Nickel und Cobalt (gewalzte Bleche) eine Spur einer Wirkung zu finden, obgleich ich kräftige Ströme (10—15 Amp.) anwendete, und die benutzten Blechplatten sehr dünn waren.

Bei den Versuchen mit Sb, Fe, Ni und Co bediente ich mich des Carpentier'schen Galvanometers.

Infolge der galvanomagnetischen Temperaturdifferenz muss die Hall'sche Wirkung sowohl bei Wismuth als bei

Tellur zu klein erscheinen. Die an die Platten gelötheten Kupfer- oder Platindrähte, welche den derivirten (Hall-) Strom ableiten, bilden nämlich mit diesen ein Thermoelement, dessen electromotorische Kraft — wegen der extremen Stellung von Wismuth und Tellur in der thermoelectrischen Reihe — stets jener der Hall'schen Wirkung entgegen gerichtet ist. Es liess sich dies für Wismuth sehr deutlich durch folgende Versuche nachweisen.

Eine grosse rechteckige Platte (Länge 6,5, Breite 2,5, Dicke 0,093 cm) aus sehr reinem Wismuth, welches ich neuerlich durch die freundliche Vermittelung des Hrn. Oberbergrathes Dr. Cl. Winkler erhielt¹⁾, war in der gewöhnlichen Weise längs der kurzen Seiten mit Electroden für den Hauptstrom versehen; in den Mitten der Langseiten besass sie Vorsprünge von fast 3 cm Länge, an welche die Kupferdrähte für die derivirte Leitung gelöthet wurden. Diese Platte befand sich, mit Watte umgeben, zwischen den Magnetpolen, und es wurde zunächst für eine Reihe von Scheidekräften M das Drehungsvermögen R bestimmt (s. w. u.). Die Nadel des Galvanometers, an welchem die Hall'schen Ströme beobachtet wurden, erreichte etwa 10 Sekunden nach der Erregung (resp. Commutirung) des magnetischen Feldes ihre definitive Einstellung; es wurde dann sofort die Ablesung genommen. Die Einstellungen änderten sich auch kaum, wenn man noch etwa $\frac{1}{2}$ Minute wartete; mitunter zeigte sich allerdings eine kleine Abnahme der Intensität des Hall-Stromes um $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ Proc., welche aber wahrscheinlich auf Rechnung einer geringen Abnahme des Feldstärke gesetzt werden kann. Als jedoch die längen Vorsprünge der Platte, welche die „Hall-Electroden“ bilden, 2—3 mm vom Plattenrande entfernt abgeschnitten wurden, und die Kupferdrähte nunmehr an diese

1) Hr. Hüttenmeister F. Bischoff auf dem Blaufarbenwerk Pfannestiel bei Aue in Sachsen, hatte zufolge der Bitte des Hrn. Dr. Winkler die sorgfältige Reinherstellung des Metalles (sechsmalige Fällung als basisches Chlorwismuth und dessen schliessliche Reduction) gütigst besorgt. Beiden Herren bin ich für ihre lebenswürdige Unterstützung zu wärmstem Danke verpflichtet.

kurzen Kreuzesarme festgelöthet waren, zeigte sich eine sehr bemerkliche Abnahme der galvanometrischen Wirkung, wenn man nach Commutirung der magnetischen Feldrichtung einige Zeit wartete. So war z. B. beim Wechsel der Feldrichtung $M = 8170$, als der Hauptstrom die Intensität $J = 0,70$ Amp. hatte, der Unterschied der Nadeleinstellungen, wenn man sofort, nachdem die Nadel zur Ruhe gekommen, ablas, $A_0 = 221,6$ Scalentheile; wartete man aber noch je $\frac{1}{2}$ Minute, so änderten sich die Einstellungen langsam, und der Stellungsunterschied war dann nur $A_1 = 214,5$ Scalentheile: es trat also eine Abnahme der Hall'schen Stromintensität von mehr als 3 Proc. auf. Beim Strom $J = 1,50$ Amp. waren die Werthe $A_0 = 470,3$ und $A_1 = 455,3$ Scalentheile, was ungefähr derselben Abnahme entspricht; auch beim schwachen Strom $J = 0,21$ Amp. betrug sie während $\frac{1}{2}$ Minute circa $2\frac{1}{2}$ Proc. ($A_0 = 67,0$, $A_1 = 65,4$).

Die Wismuthplatte wurde sodann in den schmalen, oben erwähnten Trog mit Glimmerwänden gebracht und in diesem zwischen die Pole gestellt. Als der Trog noch nicht mit Wasser gefüllt war, ergab sich im Felde $M = 4880$, $A_0 = 367,1$, $A_1 = 356,0$ Scalentheile; wurde in den Trog Wasser von Zimmertemperatur eingefüllt, so waren unter sonst gleichen Umständen $A_0 = 388,6$, $A_1 = 387,5$, also nur sehr geringe Abnahme.

Diese Beobachtungen zeigen den Einfluss, den der durch galvanomagnetische Temperaturdifferenz erzeugte Thermo-
strom (zwischen Wismuth und Kupfer) auf die Bestimmung des Drehvermögens haben kann, wenn man nicht durch Umgeben der Platten mit Wasser die Temperaturunterschiede an den Electroden der derivirten Leitung vermindert oder sehr lange Vorsprünge als Hall-Electroden verwendet.

Noch eine andere, sehr auffallende Erscheinung, nämlich die von mir und Nernst beobachtete Thatsache, dass die Hall'sche Wirkung im Wismuth bei Steigerung der Feldintensität sogar geringer werden kann, lässt sich durch den galvanomagnetischen Effect erklären. Bei den von uns untersuchten Platten waren die Stellen, wo die Kupferdrähte der derivirten Leitung an die seitlichen Vorsprünge der

Platten gelöthet waren, nahe den Plattenrändern gelegen, und die Platten befanden sich frei in der Luft, da wir, um möglichst kräftige Magnetfelder zu erzielen, die Polflächen so nahe stellten, dass das Zwischenbringen eines Troges nicht anging. Wir bemerkten, dass das Product RM bei Steigerung von M ein Maximum erreichte, um darauf abzunehmen¹⁾; RM bedeutet die electromotorische Kraft der Hall'schen Wirkung in absolutem Maasse, wenn die Platte die Dicke von 1 cm und der dieselbe durchfliessende Strom die Intensität 1 (cm gr sec) hätte. Da die galvanomagnetische Temperaturdifferenz der Feldstärke proportional zu wachsen scheint, während die electromotorische Kraft der Hall'schen Wirkung hinter der Proportionalität mit M bedeutend zurückbleibt, so vermuthete ich, dass dieser Ursache der eben erwähnte Verlauf der Werthe RM zuzuschreiben sei. Ich brachte die Platte, welche in der citirten Abhandlung als „Wismuth Nr. 4“ bezeichnet ist, bei der das Maximum von RM schon bei verhältnissmässig geringer Feldintensität sich gezeigt hatte, im Troge zwischen die Magnetpole. War der Trog nicht mit Wasser gefüllt, so zeigte sich ein Maximum des Effectes, wenn man den Strom des Electromagnets allmählich stärker machte; dagegen trat es nicht auf, als der Trog mit Wasser gefüllt war. Die Vorsprünge für die derivirte Leitung waren an dieser Platte sehr kurz und breit, sodass die Löthstellen der Kupferdrähte sehr nahe den Rändern lagen. An der Platte mit den langen Kreuzesarmen aus dem neuen Wismuth von Dr. Winkler zeigte sich kein Maximum der Hall'schen Wirkung, obwohl die Polflächen des Electromagnets möglichst einander genähert wurden, und der den Electromagnet erregende Strom von zwölf grossen Bunsen'schen Elementen geliefert war. Eine Reihe zusammengehöriger Werthe von M und R für diese Platte enthält die folgende Tabelle:

M	860	1650	2520	3640	6080	8170	9830	11100
R	10,70	10,27	9,50	8,72	7,14	6,116	5,405	4,949
$R \cdot M$	—	—	23 940	31 740	43 410	49 970	53 130	54 930

1) v. Ettingshausen u. Nernst, Wien. Ber. 94. p. 593 u. 600. 1886. Exner's Rep. 23. p. 121 u. 127. 1886.

Endlich dürfte auch die gelegentlich gemachte Wahrnehmung¹⁾, dass das Zustandekommen der Hall'schen Wirkung einige Zeit zu erfordern schien — was besonders bei der erwähnten Platte Nr. 4 auffallend war — auf galvanomagnetischen Temperaturunterschied sich zurückführen lassen.

Hr. Prof. L. Boltzmann hat für die neue Erscheinung eine theoretische Beschreibung versucht²⁾, welche ich mit seiner gütigen Erlaubniss hier mittheile.

Am einfachsten erscheint die Annahme, dass ein electrischer Strom in einer im magnetischen Felde befindlichen Wismuth- (oder Tellur-) Platte auf die Wärme eine fortreibende Wirkung ausübt, die auf seiner Richtung und auf der der Kraftlinien senkrecht steht, in ähnlicher Weise, wie nach Sir W. Thomson's Vorstellung durch den Strom in jedem Leiter Wärme in der Richtung des Stromes oder in der entgegengesetzten fortgeführt wird. Die Wärmemenge, welche infolge dieser (transversalen) Wirkung in jedem Punkte der Platte durch die Flächeneinheit getrieben wird, kann jedenfalls nur eine Function der daselbst herrschenden Stromesdichtigkeit J , der Feldintensität M und des Winkels zwischen Stromesrichtung und Magnetkraft sein. Wir wollen annehmen, dass dieser Winkel stets ein rechter sei. Dann ist es jedenfalls am einfachsten, dieser Function die Form aJ_1M zu ertheilen (was auch durch die Versuche erwiesen wurde). Die Wirkung in einer langen rechteckigen Platte im homogenen Magnetfelde berechnet sich dann in folgender Weise, wenn man vorläufig von einer Veränderung der Wärmeleitung in der Richtung des Stromes, also des Thomson-Effectes, durch den Magnetismus vollständig absieht (dessen Wirkung übrigens in einer langen Platte nur an den beiden Enden Temperaturveränderungen hervorrufen könnte).

Sei λ die Länge, β die Breite, δ die Dicke der Platte; in der Richtung von λ fliesse der Strom von der Gesamtintensität $J = J_1\beta\delta$, die Magnetkraft wirke in der Richtung

1) l. c. p. 597.

2) L. Boltzmann, Anz.d. kais. Acad. d.W. in Wien Nr.VIII. p. 71. 1887.

von δ ; senkrecht auf beide, also in der Richtung β , sei die Abscissenaxe gezogen, und der Mittelpunkt der Platte sei der Coordinatenursprung. Wenn ferner k_i das Wärmeleitungsvermögen der Plattensubstanz, k_a die Wärmeabgabsconstante an die Umgebung, deren Temperatur überall als gleich vorausgesetzt wird, und ϑ den Ueberschuss der Temperatur eines Punktes der Platte über die der Umgebung bezeichnen, so ist die Wärmemenge, welche durch einen zur Abscissenaxe senkrechten Querschnitt, dessen Abscisse x ist, in der Richtung der wachsenden x in der Zeiteinheit hindurchfließt:

$$Q = -k_i \lambda \delta \frac{d\vartheta}{dx} + a J_1 M \lambda \delta.$$

Die Constante a ist positiv, wenn die Wärme durch die Magnetkraft $+M$ bei der Stromesrichtung $+J$ in der Richtung der positiven x getrieben wird. In der Schicht der Platte, welche zwischen den beiden Querschnitten x und $x + dx$ liegt, sammelt sich infolge des Wärmestromes in der Zeiteinheit die Wärmemenge:

$$q_1 = -\frac{dQ}{dx} \cdot dx = k_i \lambda \delta \frac{d^2 \vartheta}{dx^2} \cdot dx$$

an; in derselben Schicht entwickelt der Strom in der Zeiteinheit die Joule'sche Wärmemenge:

$$q_2 = \gamma J_1^2 \cdot \frac{\lambda \delta dx}{\kappa};$$

hierbei ist κ die spezifische Leitungsfähigkeit und γ die Wärmemenge, welche der Strom 1 in der Zeiteinheit im Widerstande 1 entwickelt.

Die Wärmemenge, welche die beiden Seiten dieser Schicht in der Zeiteinheit an die Umgebung abgeben, ist:

$$q_3 = 2k_a \lambda \vartheta dx,$$

da die gesammte, Wärme abgebende Fläche den Inhalt $2\lambda dx$ hat.

Für den stationären Zustand muss:

$$q_1 + q_2 = q_3$$

sein, was für ϑ die Differentialgleichung liefert:

$$(1) \quad k_i \delta \frac{d^2 \vartheta}{dx^2} = 2k_a \vartheta - \frac{\gamma}{\kappa} J_1^2 \delta,$$

deren allgemeines Integral ist:

$$(2) \quad \vartheta = \frac{\gamma J_1^2 \delta}{2\pi k_a} + A e^{2bx} + B e^{-2bx},$$

wo $b = \sqrt{k_a / 2k_i \delta}$ ist.

Da an den beiden Endquerschnitten, für welche $x = \pm \beta/2$ ist, keine Wärmeanhäufung stattfinden darf, so erhält man die beiden Gleichungen:

$$(3) \quad \begin{cases} -k_i \frac{d\vartheta}{dx} + a J_1 M = k_a \vartheta & \text{für } x = +\frac{\beta}{2}, \\ -k_i \frac{d\vartheta}{dx} + a J_1 M = -k_a \vartheta & \text{für } x = -\frac{\beta}{2}. \end{cases}$$

Bestimmt man aus den Gleichungen (3) die Integrationsconstanten A und B und setzt weiter zur Abkürzung:

$$\mu = (k_a + 2k_i b) e^{b\beta}, \quad \nu = (k_a - 2k_i b) e^{-b\beta},$$

so ergibt sich:

$$(4) \quad \vartheta = \frac{\gamma J_1^2 \delta}{2\pi k_a} \left[1 - \frac{k_a}{\mu + \nu} (e^{2bx} + e^{-2bx}) \right] + \frac{a J_1 M}{\mu - \nu} (e^{2bx} - e^{-2bx}).$$

Da der erste Theil dieser Gleichung den Gleichungen (1) und (3) genügt, wenn $a = 0$ gesetzt wird, so stellt er die Temperaturerhöhung in der Platte in Folge der Joule'schen Wärme dar; der zweite Theil dagegen ist die durch die Einwirkung des Magnetismus hervorgerufene Temperaturerhöhung, welche sich über die früher erwähnte superponirt. Die Temperaturdifferenz Δ an den beiden Plattenrändern ist, wenn man in die Formel an Stelle von J_1 die direct beobachtete Stromintensität J einführt:

$$(5) \quad \Delta = \frac{2 a J M}{\beta \delta (\mu - \nu)} (e^{b\beta} - e^{-b\beta}) = \frac{2 a J M (e^{b\beta} - e^{-b\beta})}{\beta \sqrt{2 \delta k_a k_i (e^{b\beta} + e^{-b\beta}) + k_a \beta \delta (e^{b\beta} - e^{-b\beta})}},$$

welcher Ausdruck sich in dem Falle, wo $b\beta$ gross gegen die Einheit ist, auf:

$$\Delta = \frac{2 a J M}{\beta \sqrt{2 \delta k_a k_i + k_a \beta \delta}}$$

reducirt; ist dagegen $b\beta$ klein, so wird:

$$\Delta = \frac{a J M}{k_i \delta}.$$

Für eine beliebig gestaltete Platte tritt an die Stelle der Gl. (1) die Gleichung:

$$k_i \delta \left(\frac{d^2 \vartheta}{dx^2} + \frac{d^2 \vartheta}{dy^2} \right) = 2 k_a \vartheta - \frac{\gamma \delta}{\kappa} (u^2 + v^2),$$

und für den Rand der Platte gilt die Bedingung:

$$-k_i \frac{d\vartheta}{dN} + a S_1 M = k_a \vartheta,$$

wo u und v die Stromesdichtigkeitscomponenten nach den beiden Coordinatenaxen sind, N die nach aussen an den Plattenrand gezogene Normale und S_1 die Stromesdichtigkeit in einem Punkte des Randes, im Sinne der Feldströme gezählt, bedeuten, falls man der Constante a (für Wismuth und Tellur) das positive Zeichen gibt.

Die Gleichungen zeigen manche Analogie mit den in der Theorie des Hall'schen Phänomens vorkommenden¹⁾, sobald man $k_a = 0$ setzt; die Constante a , das Wärmeleitungsvermögen k_i und die Temperatur ϑ spielen dann dieselbe Rolle, wie in der letzteren Theorie das Drehungsvermögen R , das electrische Leitungsvermögen κ und das Potential p .

Um die Resultate meiner oben (p. 748) mitgetheilten Versuche mit der Formel (5) zu vergleichen, bestimmte ich das Verhältniss $k_a : k_i$ für die angewendete Wismuthdoppelplatte auf bekannte Weise und fand dasselbe aus einigen Versuchen, bei denen sich die Platte zwischen den Magneten befand und allseitig dicht mit Watte umgeben war, etwa $= 0,10$; für k_a erhielt ich durch Beobachtung der Erwärmung der von einem bekannten Strom durchflossenen Platte mit Hülfe ihres ebenfalls bekannten Widerstandes den Werth 0,0015 (cm gr cal sec). Nach Formel (5) (in welcher nun δ die Gesamtdicke der beiden Einzelplatten bedeutet) berechnet sich dann das Verhältniss der Temperaturdifferenzen der Ränder bei gleicher Stromintensität J und gleicher Stärke des Magnetfeldes M für den Fall verschiedener Dicke aber gleicher Breite der Doppelplatte zu 1,83, gegen 1,75 beob-

1) Boltzmann, Wien. Ber. 94. p. 644. 1886.

achtet; für den Fall verschiedener Breite, aber gleicher Dicke findet sich das Verhältniss 1,17, während 1,18 beobachtet wurde.

Bezüglich des angegebenen Werthes für die Wärmeabgabsconstante wäre zu bemerken, dass nach den Beobachtungen von H. Weber¹⁾ für Neusilber in Luft k_a nur etwa 0,0003 ist; meine Bestimmungen können zwar nicht Anspruch auf Genauigkeit erheben, indess habe ich mich durch den Versuch überzeugt, dass die Wärmeabgabe der mit Watte umgebenen, zwischen den nahe gestellten Polflächen befindlichen Platte in der That weitsaus (fast $2\frac{1}{2}$ mal) grösser ist, als wenn die Doppelplatte frei in der Luft steht. Für k_i folgt aus meinen Zahlen der Werth 0,015 (cm gr cal sec), welcher zwischen den von L. Lorenz²⁾ (0,017) und H. F. Weber³⁾ (0,011) angegebenen Werthen liegt.⁴⁾

Ein flüchtiger Versuch, das Verhältniss der Temperaturdifferenzen an den Rändern und an Stellen näher der Mittellinie einer Wismuthdoppelplatte zu bestimmen, lieferte eine nur geringe Uebereinstimmung mit der Formel (4), was sich jedoch zum Theil daraus erklären liesse, dass von den Rändern der Platte her den tiefer gegen die Mitte eingeschobenen Löthstellen des Thermoelementes (durch den gut leitenden Kupferdraht) eine beträchtliche Wärme zugeführt wurde. Die Beobachtungen sollen demnächst unter günstigeren Versuchsbedingungen wiederholt werden.

1) Heinr. Weber, Pogg. Ann. **146**. p. 257. 1872.

2) L. Lorenz, Wied. Ann. **13**. p. 422, 584. 1881.

3) H. F. Weber, Vierteljahresschrift d. Zürich. nat. Ges. **25**. p. 184. 1880.

4) Das electrische Leitungsvermögen fand sich für das in Plattenform gegossene Wismuth bedeutend kleiner, als es gewöhnlich angegeben wird.

**II. Ueber die electromotorischen Kräfte,
welche durch den Magnetismus in von einem
Wärmestrome durchflossenen Metallplatten ge-
weckt werden; von Walther Nernst.**

(Inauguraldissertation.)

(Hierzu Taf. VI Fig. 3—5.)

1. Einleitung.

Die kürzlich von Hrn. Prof. v. Ettingshausen und mir gelegentlich einer Experimentaluntersuchung über das Hall'sche Phänomen, bei welcher ich die Ehre hatte, Mitarbeiter meines hochverehrten Lehrers sein zu dürfen, beobachteten neuen und von uns mit dem Namen „thermomagnetischen“ belegten electromotorischen Kräfte¹⁾ treten in magnetisirten Metallplatten auf, wenn dieselben von einem Wärmestrom durchflossen werden, und zwar sowohl senkrecht zur Richtung, als auch in Richtung des Wärmegefälles.

Wir fanden also, dass in einer Metallplatte, welche sich senkrecht zu den Kraftlinien eines magnetischen Feldes befindet, einerseits zwei isotherme, andererseits zwei auf derselben Wärmestromlinie gelegene Punkte eine Potentialdifferenz aufweisen, und zwar von wesentlich verschiedener Natur. Die erstere — der „Transversaleffect“ — ist angenähert der Intensität des Feldes proportional und commutirt sich mit der Richtung desselben; die zweite — der „Longitudinaleffect“ — ist von der Richtung des Feldes unabhängig und wächst angenähert mit dem Quadrate der Feldstärke. Jene hängt wesentlich ab von den Dimensionen der Platte und dem Wärmegefälle, letztere ist von der Gestalt der Platte unabhängig und nur bedingt durch die Temperatur der Electroden. Den Transversaleffect wiesen wir mit Sicherheit in Wismuth, Antimon, Nickel, Cobalt und Eisen nach, und zwar trat er bei Eisen in dem Sinne auf, dass man von der

1) v. Ettingshausen u. Nernst, Wien. Anz. 16. Mai 1886. Nr. 13. Wied. Ann. 29, p. 348. 1886. Zeitschrift für Electrotechnik 1886. p. 549.

Richtung des Wärmegefälles zur Richtung des Potentialgefälles in der Platte durch eine Drehung um 90° im Sinne der das Magnetfeld ersetzenden Ströme gelangte. Bei den anderen vier Metallen war seine Richtung die entgegengesetzte. Den longitudinalen Effect zeigte nur Wismuth, und zwar trat er bei verschiedenen Wismuthsorten bald im Sinne, bald entgegengesetzt der Richtung des Wärmeflusses auf. Beide Effecte sind von der Natur der Electrodenröhre unabhängig und treten momentan mit Erregung des Feldes auf.

In Folgendem mögen die Untersuchungen beschrieben werden, welche ich in weiterer Verfolgung dieses Gegenstandes im physikalischen Laboratorium der Universität Würzburg ausführte, wozu Hr. Prof. F. Kohlrausch mir gütigst Gelegenheit gab. Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für alle mir zu Theil gewordene Unterstützung meinen tiefsten Dank auszusprechen.

2. Beschreibung der Apparate.

Von bei dieser Untersuchung in Anwendung gekommenen Apparaten erwähne ich den Electromagnet, welcher nach Ruhmkorff mit vertauschbaren Polen und verschiebbaren Polkernen eingerichtet war. Der Widerstand der beiden aus 0,3 cm dickem Kupferdrahte gewickelten Rollen betrug hintereinander geschaltet 1,17 S.-E.; den Strom lieferten 1—10 grosse Bunsen'sche Elemente; in der Leitung des magnetisirenden Stromes befand sich ausserdem eine electromagnetische Stromwage nach Hrn. Prof. F. Kohlrausch und ein für starke Ströme eingerichteter Rheostat, durch welchen die Feldstärken rasch hintereinander variirt werden konnten. Als Pole kamen zur Verwendung zwei Paar cylindrische (Höhe und Durchmesser 1,4, 6,5 und 1,2, 3,5 cm) und ein Paar conisch zulaufende, oben abgeplattete Spitzpole (Höhe 4,6, Durchmesser der Endflächen 1,2 cm). Bezogen auf gleichen Abstand der Polflächen (0,55 cm) und gleiche Intensität des magnetisirenden Stromes (0,22 C.-G.-S.) erhielt ich als Werthe der Feldintensität zwischen den Polflächen:

Grosse Flachpole	4030 ¹⁾ ,
Kleine Flachpole	4490,
Abgeplattete Spitzpole . .	4950.

Diese Feldstärken wurden in bekannter Weise mittelst der Inductionswirkung auf einen für diesen Zweck genügend kleinen kreisförmigen Inductor (1 cm Durchmesser) bestimmt. Wie man hieraus sieht, verliert man nicht sehr an Feldintensität, wenn man die Polflächen grösser nimmt, und hat dafür den bei Untersuchungen, wie die vorliegende, nicht zu unterschätzenden Vortheil eines ausgedehnteren Feldes, in welchem die Intensität weniger variirt, als bei Polen von kleinerem Durchmesser. Zwischen den grossen Polen war bis nahe zum Rande hin das Feld als merklich homogen anzusehen. So wurden mit dem oben erwähnten Inductor bei einem Abstände der Polflächen von 1 cm an drei sehr verschiedenen Punkten des Feldes folgende Werthe der Intensität (in Scalentheilen) gewonnen: 134,6, 134,7, 134,4. Nur am Rande ist die Intensität in der Nähe der beiden Polflächen etwas grösser als zwischen ihnen, doch so, dass auch am Rande der mittlere Werth der Feldintensität demjenigen in der Mitte sehr nahe kommt.

Die Bestimmung des Feldes geschah folgendermassen. Wenn auch in der neueren Zeit mehrfach andere Methoden vorgeschlagen und auch in Anwendung gekommen sind²⁾, so scheinen sie doch der vorstehenden an Einfachheit und Sicherheit nachzustehen. Es wurde also der durch Herausbewegen eines kleinen Inductors aus dem Felde erhaltene Inductionstoss mit demjenigen verglichen, welchen ein Magnet von bekanntem Moment in der gleichen Leitung beim Herausziehen aus einer langen Spule mit gemessenen Dimensionen lieferte.³⁾

Beobachtet wurde der Stoss an einem Sauerwald'schen

1) Diese und alle folgenden Zahlenangaben beziehen sich, wo nichts anderes bemerkt ist, auf C.-G.-S.

2) Quincke, Wied. Ann. **24**, p. 411. 1885; Kundt, *ibid.* **27**, p. 194. 1886; Righi, *Exner's Rep.* **20**, p. 352. 1884.

3) Vgl. F. Kohlrausch, *Leitf. d. prakt. Physik.* 6. Aufl. p. 277.

Galvanometer. Dieses besitzt ein astatisches Nadelpaar und zwei längliche, die untere Nadel dicht umschliessende Multiplicatorrollen, deren Widerstand zusammen etwas über 1 S.-E. beträgt. Dasselbe zeichnet sich durch grosse Empfindlichkeit aus, hat aber den Nachtheil einer ungewöhnlich grossen Inconstanz der Multiplicatorfunction, und zwar war die Abweichung in dem Sinne, dass die Ausschläge schneller wuchsen, als die Stromstärke. Es erklärt sich dies daraus, dass die Drahtwindungen der beiden Rollen 1 cm Abstand von einander haben, dass also die dazwischen aufgehängten Nadeln schon bei kleinen Ausweichungen in eine zur Kraftwirkung der Windungen günstigere Lage hineinkommen. Diesem Uebelstande begegnete ich dadurch, dass ich für jede Nadel ein unter etwa 45° gekreuztes Paar von Nadeln einsetzte; indem so die Pole der beiden unteren Nadeln sich innerhalb der Rollen, also in einem viel mehr homogenem Felde befanden, erwies sich fast über die ganze Scala eine genügende Proportionalität, ohne dass an Empfindlichkeit verloren wurde. Ausserdem hat man bei dieser Einrichtung den Vortheil, dass man in der Veränderung des Winkels, welchen die beiden oberen oder unteren Nadeln miteinander bilden, ein sehr feines Mittel besitzt, das System leicht beliebig nahe astatisch zu machen.

Der Reductionsfactor betrug gewöhnlich ungefähr $\frac{1}{60000}$; die electromotorische Kraft $1 \text{ cm}^{\frac{3}{2}} \text{ g}^{\frac{1}{2}} \text{ sec}^{-2}$ gab in der Galvanometerleitung beim Commutiren einen Stellungsunterschied von $\frac{1}{2}$ Scalentheilen. Die Schwingungsdauer betrug etwa 8 Sekunden.

Das Galvanometer diente sowohl zur Beobachtung der Inductionsstösse bei der Feldbestimmung, als auch zur Messung der stationären thermomagnetischen Ströme.

Da dasselbe sich in einer Entfernung von nur 6 m von dem Electromagnet befand, so war es nöthig, letzteren mit seiner Axe vertical aufzustellen, um die directe Fernwirkung auf die Galvanometernadeln möglichst klein zu machen. Durch einen Richtmagnet wurden diese überdies in diejenige Lage gebracht, wo die Fernwirkung ein Minimum war. Ich erreichte so, dass dieselbe selbst bei starken Feldern nur

wenige Scalentheile betrug und kaum je wirklich störte. Auch überzeugte ich mich, dass der Reductionsfactor durch Erregung des Magnets nicht geändert wurde.

3. Methode, den Transversaleffect zu messen.

Die Messung des Transversaleffectes geschah in der Weise, dass die Stellungsunterschiede Δ der Galvanometernadeln bei Commutirung des magnetisirenden Stromes, und zwar um die directe Fernwirkung des Magnets zu eliminiren, bei beiden Lagen der vor dem Galvanometer befindlichen Wippe beobachtet wurden. Da die beiden an zwei gegenüberliegenden Punkten des Plattenrandes angelötheten Electroden, welche durch dünne Kupferdrähte gebildet waren, gewöhnlich nicht genau auf einer Isotherme lagen, so war es nöthig, die vor Erregung des Feldes vorhandene thermoelectrische Potentialdifferenz zu compensiren. Es geschah dies analog der Poggendorff'schen Compensationsmethode mittels eines Daniell'schen Elementes, dessen durch Widerstände passend regulirter Strom zu zwei Punkten der Galvanometerleitung geführt wurde, welche durch einen kleinen Widerstand n — entnommen dem stets in der Galvanometerleitung befindlichen Rheostaten — voneinander getrennt waren. (Fig. 3).

Die gleiche Leitung diente dazu, um die electromotorische Kraft der thermomagnetischen Ströme im absoluten Maasse zu bestimmen, indem das Daniellelement durch ein Clark'sches ersetzt und nach jeder Messung von Δ der Stellungsunterschied S bei Umlegung einer vor dem Clarkelement befindlichen Wippe beobachtet wurde. Bezeichnet W den Widerstand dieser Leitung (gewöhnlich = 16000 S.-E. plus innerer Widerstand des Clarkelementes plus n), so hat man für die electromotorische Kraft q des Transversaleffectes:

$$q = \frac{\Delta}{S} \cdot \frac{n}{W} \cdot E,$$

wo E , die electromotorische Kraft des Clarkelementes, nach den übereinstimmenden Messungen von Lord Rayleigh und v. Ettingshausen = $1,433 \times 10^8$, gesetzt wurde.

Als Vorrichtung, um einen stationären Wärmestrom zu erzeugen, habe ich nach vielen Versuchen folgende als die geeignetste befunden: die zu untersuchende Platte wurde an ihren beiden Enden ihrer ganzen Breite nach an zwei Kupferröhren gut verlöthet, welche einen Durchmesser von etwa 0,6 cm hatten und durch welche Wasserdampf und Wasser von geeigneter Temperatur in kräftigem Strome hindurchströmte (Fig. 3). Das Dimensionenverhältniss wählt man etwa so, dass Breite zur Länge im Verhältniss 1:2 stehen; kürzer darf man die Platten nicht gut nehmen, weil sich sonst ein bedeutender Bruchtheil des Transversaleffectes längs der gutleitenden Kupferröhren ausgleichen und man so für q zu kleine Werthe erhalten würde. Man wird die Platte nicht zu dick nehmen, anderenfalls würden, besonders bei gut leitenden Metallen, die Enden der Platte nicht die Temperatur des die Kupferröhren durchströmenden Wassers, resp. Dampfes annehmen, aber auch nicht zu dünn, damit nicht die Wärmemenge, welche die Platte nach aussen hin abgibt, gegen die durch Leitung hindurchfliessende beträchtlich, und so das Wärmegefälle in der Platte ein ungleichmässiges wird. Um letzteres möglichst zu vermeiden, umgab ich ausserdem die ganze Platte mit Siegellack, wodurch zugleich die Seitenelectroden vor störendem Luftzug geschützt wurden.¹⁾

Natürlich dürfen die beiden Kupferröhren nicht, etwa durch die Pole des Electromagnets, miteinander in leitender Verbindung sein, weil anderenfalls ein Thermostrom die Platte durchfliessen würde. Der auf diesen ausgeübte Halleffect könnte zuweilen die Werthe von q merklich fehlerhaft machen. Bei dieser Einrichtung erhielt ich ziemlich regelmässige Einstellungen der Galvanometernadeln. Zum Beweise seien folgende Ablesungen angeführt, welche ich mit einer Wismuthplatte erhielt:

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A</i>
390,	620,	392,	627,	396.

A und *B* bedeuten die beiden Lagen des vor dem Electromagnet befindlichen Commutators.

1) Vgl. Anhang. p. 787.

Um die Abhängigkeit des transversalen Effectes von der Stärke des Magnetfeldes bei höheren Scheidekräften zu beobachten, war obige Einrichtung weniger geeignet, weil sie nicht gestattete, die Polflächen einander so zu nähern, wie es zur Erzeugung starker Felder nöthig ist. Da es aber hierbei auf die Regelmässigkeit des Wärmeflusses nicht so ankommt, wurde die Heizung einfach in der Weise bewerkstelligt, dass die mit Papier umwickelte Platte mit ihrem einen Ende von einem Kupferbleche, welches durch einen Bunsenbrenner erhitzt wurde, den Wärmestrom empfangt. Die hierbei nicht zu vermeidenden Schwankungen des letzteren mussten durch eine passende Abwechselung bei der Beobachtung eliminirt werden.

4. Allgemeines über den Transversaleffect.

Was zunächst die Abhängigkeit des Transversaleffectes von den Dimensionen der Platte anbetrifft, so habe ich durch vielfache Versuche das hierüber schon in der ersten Notiz über diesen Gegenstand Angeführte bestätigen können, dass er unter sonst gleichen Umständen der Breite der Platte proportional, von der Dicke derselben aber unabhängig ist, vorausgesetzt natürlich, dass die Platte von einem gleichmässigen Wärmestrome durchflossen wird.

In Betreff der Abhängigkeit von der Stärke des Magnetfeldes, wofür weiter unten die Zahlenangaben folgen, ergab sich, dass die einzelnen Metalle sich hierin sehr verschieden verhalten, dass jedoch bei allen, aber nur in erster Annäherung und nur innerhalb gewisser Grenzen der Transversaleffect der Feldstärke proportional gesetzt werden darf.

Das Temperaturgefälle in der Platte lässt sich auf zweierlei Art variiren. Man kann erstens die Länge der Platte verändern und dabei die beiden Enden auf den gleichen Temperaturen erhalten; zweitens kann man bei unveränderter Länge der Platte die Temperaturen die beiden Enden variiren. Im ersten Falle ändert man nur das Gefälle, im zweiten auch die mittlere Temperatur der Platte.

Es möge hier eine Beobachtungsreihe Platz finden, wo hintereinander bei einer Nickelplatte, und zwar bei drei ver-

schiedenen Längen λ die Grösse q bestimmt wurde. Die Enden wurden in allen drei Fällen auf der gleichen Temperatur erhalten, indem jedesmal durch die angelötheten Kupferröhren Wasserdampf und Wasser von Zimmertemperatur geschickt wurde. Dass diese Bedingung wirklich erfüllt war, davon überzeugte ich mich noch, indem ich jedesmal die thermoelectrische Potentialdifferenz der beiden Kupferröhren bestimmte. Die Breite der Platte war $\beta = 1,08$, die Dicke $\delta = 0,055$. Bezogen auf gleiches Feld ($H = 852$) ergab sich für:

$\lambda = 2,95$	$q = 216$	$\lambda \cdot q = 637,2$
2,03	301	611,0
1,07	530	567,1.

Die Abnahme von $\lambda \cdot q$ hat wahrscheinlich darin ihren Grund, dass bei kleinerem λ sich ein Theil des Effectes an den Kupferröhren ausgleicht, ganz analog wie es bei zu kurzen Hallplatten der Fall ist.¹⁾

Uebereinstimmend war das mit einer ganz ebenso hergerichteten Wismuthplatte erhaltene Resultat; es wurde hier der transversale Effect bei zwei verschiedenen Temperaturdifferenzen ($12,6 - 0,6^\circ$ und $99,5 - 12,5^\circ$) gemessen. Es war das ursprüngliche $\lambda = 1,80$, $\beta = 1,30$, $\delta = 0,30$ bezogen auf $H = 1007$ ergab sich:

	$t_2 - t_1 = 12,0^\circ$		$t_2 - t_1 = 87,0^\circ$	
$\lambda = 1,80$	$q = 835$	$q \cdot \lambda = 1503$	$q = 2666$	$q \cdot \lambda = 4800$
1,40	1002	1403	2877	4028
1,05	1389	1458	4162	4370

Auch hier ist $q \cdot \lambda$ in beiden Fällen angenähert constant.

Der transversale Effect darf also unter sonst gleichen Umständen bei gleicher mittlerer Temperatur des Wärmegefälles der Grösse der letzteren nahe proportional gesetzt werden.

Ausserdem aber hängt er von der mittleren Temperatur ab, wie gleichfalls aus obiger Tabelle hervorgeht. Während das Verhältniss der beiden Temperaturdifferenzen 7,25 ist,

1) v. Ettingshausen u. Nernst, Wien. Ber. 94. p. 564. 1886. Exner's Rep. 23. p. 97. 1887.

stehen bei den drei verschiedenen Längen der Platten die Effecte im Verhältniss 3,19, 2,87, 3,01. Aehnliche, wenn auch weit weniger bedeutende Abweichungen, zeigen auch die übrigen Metalle, doch meistens im entgegengesetzten Sinne.

Wenn wir uns also einen Metallstreifen von der sehr kleinen Länge $d\lambda$ und der Breite β denken, dessen eines Ende die Temperatur t , dessen anderes diejenige $t + dt$ besitzt, so ist die im Magnetfelde H zwischen den beiden Breiten auftretende electromotorische Kraft:

$$q = Q_t \cdot \beta H \frac{dt}{d\lambda}.$$

Q_t gibt uns ein Maass für das „thermomagnetische Drehungsvermögen“ einer Substanz bei der Temperatur t . Allerdings ist Q_t auch von H nicht ganz unabhängig, weil eben die Proportionalität zwischen q und H in vielen Fällen nur annähernd erfüllt ist. Gleichwohl wird man, wie ich glaube, die Einführung des specifischen „thermomagnetischen Drehungsvermögens“ Q , definirt durch obige Gleichung, im Interesse der besseren Uebersicht gerechtfertigt finden. Da dasselbe sich bei den meisten Metallen mit t nur wenig ändert, so werden wir es als lineare Function in der Form $Q_0 (1 + \alpha_0 t)$ darstellen.

In einer Platte von endlicher Länge, welche ein gleichmässiger Wärmestrom durchfliesst, wird die Potentialdifferenz zwischen zwei am Rande einander gegenüberliegenden Punkten je nach der Lage derselben verschieden sein, weil eben infolge der Veränderlichkeit des thermomagnetischen Drehungsvermögens mit der Temperatur die transversalen electromotorischen Kräfte in der ganzen Länge der Platte variiren. Wenn man aber diejenige Potentialdifferenz, welche zwischen zwei in der Mitte der Platte am Rande einander gegenüberliegenden Punkten vorhanden ist, bestimmt, so wird dieselbe nahe das arithmetische Mittel aus sämmtlichen sein, d. h. also dem Werthe $Q(1 + \frac{1}{2}\alpha_0(t_1 + t_2))$ entsprechen. Indem nun der transversale Effect q' und q'' zwischen den bezeichneten Punkten bei den zwei Temperaturdifferenzen $t_2 - t_1$ und $t_3 - t_2$ (es wurde dazu gewöhnlich $100-13^\circ$ und $13-0^\circ$ gewählt) gemessen wurde, so konnte aus den Gleichungen:

$$Q_0 \left(1 + \alpha_0 \frac{t_1 + t_2}{2} \right) = q' \cdot \frac{\lambda}{H \beta (t_2 - t_1)},$$

$$Q_0 \left(1 + \alpha_0 \frac{t_2 + t_3}{2} \right) = q'' \cdot \frac{\lambda}{H \beta (t_3 - t_2)}$$

Q_0 und α_0 gefunden werden.

Auch wird, wie sich aus einer gleichen Betrachtung ergibt, durch eine kleine Abweichung von der Bedingung, dass das Wärmegefälle ein gleichmässiges sei, das Resultat kaum merklich beeinflusst werden.

5. Der Transversaleffect bei den einzelnen Metallen.

Es mögen die Ergebnisse der mit verschiedenen Metallen angestellten Messungen folgen. Im Folgenden soll unter Q dasjenige Drehungsvermögen verstanden werden, welches ein Metall bei 57° besitzt, weil gerade dieser Werth bei allen Metallen direct bestimmt ist. Bei der Temperatur t ist dann dasselbe natürlich $Q(1 + (t - 57^\circ)\alpha)$.

Antimon. Bei diesem Metalle zeigt sich der Effect besonders regelmässig; er ist ziemlich genau sowohl der Stärke des Feldes, als auch dem Temperaturgefälle proportional, d. h. Q ist von H und t ziemlich unabhängig.

So ergab sich bei schwächeren Feldern:

$$\begin{array}{ccc} q = 101,4 & H = 355 & q/H = 0,2856 \\ 465 & 1695 & 0,2743 \end{array}$$

und mit einer zweiten Platte bei höheren Scheidekräften:

$$\begin{array}{ccc} q = 35,3 & H = 2016 & q/H = 0,1751 \\ 69,8 & 4110 & 0,1699 \\ 123,0 & 7170 & 0,1716 \end{array}$$

Die Absolutwerthe bestimmte ich bei einer Platte mit den Dimensionen:

$$\lambda = 2,15, \quad \beta = 3,01, \quad \delta = 0,31$$

Q in der Weise, dass ich der zwischen zwei Holzbrettchen eingeklemmten Platte auf der einen Seite durch ein breites Kupferblech Wärme zuführte und sie auf der anderen durch ein plattgedrücktes Kupferrohr, durch welches Wasser floss, abkühlte: sie war sowohl von der Heiz- wie Kühlvorrichtung durch eine isolirende Papierschicht getrennt. Die Bestimmung des Wärmegefälles geschah mittelst dünner, an den Enden

angelötheter Kupferdrähte auf thermoelectrischem Wege; durch besondere Versuche wurde an der gleichen Platte die Abhängigkeit der thermoelectromotorischen Kraft $Sb-Cu$ von der Temperaturdifferenz der Löthstellen bestimmt. Als Mittel dreier ziemlich gut miteinander stimmenden Werthe ergab sich für $H = 1670$:

$$Q = 0,00801.$$

Bei einer zweiten Platte ($\lambda = 5,75$, $\beta = 2,13$, $\delta = 0,45$) wurde das Wärmegefälle in der oben angegebenen Weise mittelst angelötheter Kupferröhren hergestellt. Es war für $H = 1020$:

$$Q = 0,00870, \quad \alpha = -0,00163.$$

Die Uebereinstimmung von Q ist in Anbetracht, dass die Messungen mit Platten sehr verschiedener Dimensionen und nach verschiedenen Methoden angestellt sind, immerhin ganz befriedigend; jedenfalls besitzt die zweite Bestimmungsweise den Vorzug grösserer Einfachheit und Sicherheit; es sind daher alle weiteren unten angeführten absoluten Bestimmungen nach letzterer ausgeführt.

Das Material zu den beiden Platten wurde mir von Hrn. Prof. Kohlrausch gütigst überlassen, es war jedenfalls sehr rein; mit einer dritten Platte, von welcher das Material aus dem chemischen Institute der Universität Graz stammte, ergab sich:

$$\lambda = 1,85, \quad \beta = 1,28, \quad \delta = 0,19.$$

$$H = \begin{array}{l} 912 \\ 2250 \end{array} \quad Q = \begin{array}{l} 0,00929 \\ 0,00890. \end{array}$$

Nickel. Die Platten waren aus chemisch reinem Anodenblech hergestellt, wie es zur galvanischen Vernickelung gebraucht wird. Bei diesem Metalle ist die thermomagnetische Potentialdifferenz nur bei schwachen Feldern H proportional, bei starken nähert sie sich bald einer Grenze:

$$\begin{array}{lll} q = & H = & q/H = \\ \begin{array}{l} 196 \\ 685 \\ 1050 \\ 1140 \\ 1180 \end{array} & \begin{array}{l} 242 \\ 821 \\ 2420 \\ 5520 \\ 9530 \end{array} & \begin{array}{l} 0,810 \\ 835 \\ 432 \\ 216 \\ 124. \end{array} \end{array}$$

Für die Absolutwerthe erhielt ich bei zwei Platten:

Nr. I. $\lambda = 2,12, \quad \beta = 1,13, \quad \delta = 0,12.$

$$\begin{array}{ccc} H = 361 & Q = 0,00913 & \alpha = + 0,00402 \\ 843 & 932 & \end{array}$$

Nr. II. $\lambda = 2,95, \quad \beta = 1,08, \quad \delta = 0,055.$

$$H = 832 \quad Q = 0,00801.$$

Cobalt. Das Material stammte aus dem Nickelwalzwerk in Schwerte (Westphalen).

Nr. I. $\lambda = 1,56, \quad \beta = 1,31, \quad \delta = 0,035.$

$$\begin{array}{ccc} H = 1158 & Q = 0,001342 & \alpha = + 0,00839. \\ 1885 & 1935 & \\ 4100 & 1915 & \end{array}$$

Wie man aus dem Anwachsen von Q sieht, steigt beim Cobalt der Effect anfänglich bedeutend schneller als die Feldintensität. Die Absolutwerthe von Q sind wegen des ungünstigen Verhältnisses von $\beta:\lambda$ wohl zu klein:

Nr. II. $\lambda = 1,79, \quad \beta = 1,15, \quad \delta = 0,055.$

$$H = 2105 \quad Q = 0,00254.$$

Eisen und Stahl. Eine aus Schmiedeeisen hergestellte Platte:

$$\lambda = 1,90, \quad \beta = 1,25, \quad \delta = 0,085$$

lieferte die Absolutwerthe:

$$\begin{array}{ccc} H = 626 & Q = 0,00162 & \\ 1620 & 0,00150. & \end{array}$$

Bei stärkeren Feldern scheint sich der Effect einer Grenze zu nähern; so erhielt ich bei einer zweiten Platte:

$$\begin{array}{ccc} q = 42,6 & H = 3730 & q/H = 0,0114 \\ 46,8 & 4990 & 0,00940 \\ 57,9 & 8220 & 0,00705. \end{array}$$

Mit zwei aus Uhrfederblech hergestellten Stahlplatten ergaben sich:

Nr. I. $\lambda = 1,09, \quad \beta = 1,03, \quad \delta = 0,035.$

$$\begin{array}{ccc} H = 880 & Q = 0,000627 & \alpha = + 0,00400 \\ 2960 & 702 & \end{array}$$

Nr. II. $\lambda = 1,80, \quad \beta = 1,05, \quad \delta = 0,030.$

$$H = 1610 \quad Q = 0,000711.$$

Wismuth. Der transversale Effect zeigt sich bei diesem Metalle bei weitem am stärksten; so erhält man schon deut-

liche Wirkungen, wenn man einer von einem kräftigen Wärmestrom durchflossenen Platte einen kleinen Magnet nähert. Selbst bei schwachen Scheidekräften scheint die transversale Potentialdifferenz der Feldintensität nicht genau proportional zu gehen:

$$\begin{array}{lll} q = 1710 & H = 216 & q/H = 7,92 \\ 2730 & 352 & 7,76 \\ 6080 & 797 & 7,62. \end{array}$$

Bei stärkeren Feldern erhielt ich mit einer anderen Platte:

$$\begin{array}{lll} q = 5450 & H = 1275 & q/H = 4,275 \\ 20110 & 6180 & 3,254 \\ 27400 & 9900 & 2,768. \end{array}$$

Die Absolutwerthe habe ich an den drei Sorten verschiedener Herkunft und zwei Legirungen mit Zinn bestimmt. Das Material von Nr. I stammte aus dem physikalischen Institut der Universität Graz:

$$\begin{array}{lll} \text{Nr. I.} & \lambda = 1,25, & \beta = 0,77, & \delta = 0,31. \\ & H = 797 & Q = 0,1410 & \alpha = -0,0194. \end{array}$$

Nr. II bestand aus Wismuth äusserster Reinheit, welches Hr. Oberbergrath Dr. Clemens Winkler in Freiberg hergestellt hat. Ich verdanke es der Güte des Herrn Prof. v. Ettingshausen:

$$\begin{array}{lll} \lambda = 1,31, & \beta = 0,85, & \delta = 0,093. \\ H = 969 & Q = 0,1322 & \alpha = -0,0133. \\ 2550 & 0,1315 & \end{array}$$

Nr. III aus dem hiesigen physikalischen Institut:

$$\begin{array}{lll} \lambda = 1,80, & \beta = 1,30, & \delta = 0,30. \\ H = 1007 & Q = 0,0423 & \alpha = -0,0301. \\ 1950 & 0,0349 & \end{array}$$

Nr. IV von gleichem Wismuth, legirt mit 1 Proc. Sn:

$$\begin{array}{lll} \lambda = 1,25, & \beta = 0,852, & \delta = 0,34. \\ H = 892 & Q = 0,197 & \alpha = +0,00566. \\ 2250 & 0,186 & \end{array}$$

Nr. V von gleichem Wismuth, legirt mit 3 Proc. Sn:

$$\begin{array}{lll} \lambda = 12,05, & \beta = 0,86, & \delta = 0,36. \\ H = 786 & Q = 0,0930 & \alpha = +0,00712. \\ 1755 & 0,1000 & \end{array}$$

Bei allen untersuchten Metallplatten trat der Effect in dem bereits oben angeführten Sinne auf, wie es auch in der ersten Notiz über diesen Gegenstand angegeben war.

Kohle. Neu untersucht habe ich zunächst Kohle, und zwar in zwei Exemplaren, von denen das eine aus weicher, das andere aus sehr harter Retortenkohle bestand. In beiden zeigte sich übereinstimmend ein schwacher Effect (etwa von der Grössenanordnung $Q = 0,0001$) in gleichem Sinne, wie bei Wismuth.

Kupfer, Zink und Silber. Auch bei Kupfer, Zink und Silber gelang es mir nach vielen vergeblichen Bemühungen, deutlich die Richtung und ungefähre Stärke des Effectes zu bestimmen. Ich erreichte es durch Anwendung starker Magnetfelder, indem ich die mit zwei Kupferröhren versehene Platte zwischen die abgeplatteten Spitzpole des Magnets brachte. Die Platte war etwas länger, als der Durchmesser der Polflächen betrug, sodass ich letztere zwischen den Kupferröhren bis auf wenige Millimeter einander nähern konnte (Fig. 4). Da die Platten bei dieser Einrichtung sich nicht in einem ganz homogenen Felde befanden, mögen die nachstehend gegebenen Zahlen nur als Näherungswerthe gelten:

Kupfer:	$\lambda = 1,75$ $H = 13300$	$\beta = 1,50$ $Q = 0,000\ 090$	$\delta = 0,035$ $\alpha = +0,0050$
Zink:	$\lambda = 1,60$ $H = 13800$	$\beta = 1,40$ $Q = 0,000\ 054$	$\delta = 0,045$
Silber:	$\lambda = 1,45$ $H = 1360$	$\beta = 1,30$ $Q = 0,000\ 046.$	$\delta = 0,020$

Der Sinn des Effectes war bei allen drei der gleiche wie bei Eisen.

Blei und Zinn. Auch Blei und Zinn untersuchte ich in der angegebenen Weise, doch war bei diesen Metallen der Effect zu schwach, um ihn ganz sicher verbürgen zu können. Er schien ebenfalls bei beiden im gleichen Sinne aufzutreten, wie bei Eisen (etwa $Q = 0,000\ 005$ und $0,000\ 004$).

6. Uebersicht über die Ergebnisse der Messungen.

In der folgenden Zusammenstellung ist neben Q und α auch noch das Hall'sche Drehungsvermögen R nach den von v. Ettingshausen und mir dafür gegebenen Zahlen angeführt. Ausserdem habe ich überall den Ausdruck Q/K berechnet; die Werthe für K , das thermische Leistungsvermögen, und zwar ausgedrückt in cm, sec und g Cal., sind den Tabellen von Landolt und Boernstein entnommen; für Nickel und Cobalt sind sie nach den von Matthiessen gegebenen Zahlen für das galvanische Leistungsvermögen aus dem Wiedemann-Franz'schen Gesetz berechnet. Auf den Ausdruck Q/K gelangt man, wenn man in die Gleichung:

$$Q = \frac{q\lambda}{H\beta(t_2 - t_1)}$$

die Intensität des Wärmestromes W einführt, d. h. die in der Secunde den Querschnitt der Platte durchfliessenden Wärmemengen (g Cal.):

$$W = K \frac{(t_2 - t_1) \beta \delta}{\lambda}.$$

Es wird:

$$\frac{Q}{K} = \frac{q\delta}{WH}.$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit demjenigen für das Hall'sche Drehungsvermögen:

$$R = \frac{e\delta}{JH},$$

wo bekanntlich e die electromotorische Kraft des Hall'schen Transversaleffectes und J die Intensität des die Platte durchfliessenden galvanischen Stromes bedeutet, so sieht man, dass die Ausdrücke sich einander völlig entsprechen.

Q ist in der folgenden Tabelle bei den Metallen mit positivem Vorzeichen angeführt, bei welchem man von der Eintrittsstelle des Wärmestromes zu der Eintrittsstelle des derivirten Stromes durch eine Drehung im Sinne der das Magnetfeld erregenden Ströme gelangt, bei den übrigen mit negativem.

	Q	α	$\frac{Q}{K}$	R
Wismuth	-0,132	-0,0133	-7,8	- 10,1
Antimon	-0,008 87	-0,00163	-0,21	+ 0,192
Nickel	-0,008 61	+0,00402	-0,066	- 0,024
Cobalt	-0,002 24	+0,00839	-0,013	+ 0,0046
Kohle	(- 0,000 1)	—	(- 0,25)	- 0,18
Eisen	+0,001 56	—	+0,0096	+ 0,0113
Stahl	+0,000 706	+0,00400	+0,0071	- 0,0175
Kupfer	+0,000 090	+0,0050	+0,00013	+ 0,00052
Zink	+0,000 054	—	+0,00020	- 0,00041
Silber	+0,000 046	—	+0,00005	-0,00083
Blei	(?) +0,000 005	—	+0,00006	+0,00009
Zinn	(?) +0,000 004	—	+0,00003	-0,00004

Die Werthe Q gelten für 56—57° und natürlich für die Feldstärken, bei denen sie bestimmt sind. Für bedeutend davon verschiedene wären sie nach den oben gegebenen Tabellen zu corrigiren.

Ein Zusammenhang des thermomagnetischen Transversaleffectes mit dem magnetischen, resp. diamagnetischen Verhalten der Substanzen oder mit der von Kundt (l. c.) im Eisen, Nickel und Cobalt nachgewiesenen Drehung der Polarisationsebene des Lichtes scheint nicht stattzufinden. Gegen eine nahe Beziehung zur Thermoelectricität dürfte vor allem der Umstand sprechen, dass Zusatz von Zinn zu Wismuth, wodurch dessen thermoelectrische Eigenschaften so durchgreifend (vgl. weiter unten) verändert werden, auf Q einen verhältnissmässig geringen Einfluss ausübt. Auch einen Zusammenhang mit dem Hall'schen Phänomen möchte man von vornherein zu verneinen geneigt sein, wenn man bedenkt, dass, nach der Richtung des Effectes geordnet, die Metalle dort eine ganz andere Reihenfolge haben, wie bei dem thermomagnetischen Phänomen. Um so auffallender erscheint die Beziehung, welche man beim Vergleich der beiden letzten Columnen obiger Tabelle finden wird, und welche kaum zufällig sein dürfte.

Wie man nämlich sieht, gehen bei allen untersuchten Substanzen die Werthe für Q/K und R im grossen und

ganzen einander parallel, woraus hervorgeht, dass diejenigen Wärme- und Electricitätsmengen, welche eine Metallplatte in der Zeiteinheit durchströmend in demselben Magnetfelde eine gleiche thermomagnetische und Hall'sche transversale Potentialdifferenz hervorrufen, bei allen Substanzen in ungefähr gleichem Verhältnisse stehen.

Daraus, dass die Zahlen der beiden letzten Columnen annähernd gleich sind, ergibt sich für obiges Verhältniss etwa das einer g Cal. zur electromagnetisch gemessenen Electricitätsmenge $1 \text{ cm}^{1/2} \text{ g}^{1/2}$.

Es wäre übrigens wohl möglich, dass die angeführte Beziehung weit näher erfüllt ist, als aus obigen Zahlen hervorzugehen scheint, weil ja in obenstehender Tabelle die Zahlengaben für die drei Factoren Q , K und R , Grössen, welche von Individuum zu Individuum beträchtlich variiren, Bestimmungen entnommen sind, welche mit verschiedenen Metallsorten ausgeführt wurden.

Andererseits aber muss zugegeben werden, dass das erwähnte Gesetz an innerer Unwahrscheinlichkeit leidet, weil sich für den Sinn, in welchem die transversalen Ströme bei beiden Effecten auftreten, kein erkennbarer Zusammenhang finden lässt.

Uebrigens spricht für eine Verwandtschaft zwischen den Hall'schen und den thermomagnetischen electromotorischen Kräften auch der Umstand, dass dieselben in ihrer Abhängigkeit von der Feldintensität sich bei den einzelnen Metallen ähnlich verhalten, wie man aus dem Vergleiche der oben mitgetheilten diesbezüglichen Tabellen mit den von v. Ettingshausen und mir in Betreff des Hall'schen Phänomens gegebenen ersehen kann.

7. Die Differentialgleichungen des Transversaleffectes.

Die mathematische Beschreibung unseres Phänomens hat nach dem oben Gesagten keine Schwierigkeiten mehr. Es ströme Wärme in einer ebenen (begrenzten oder unbegrenzten) Platte; an der Stelle (x, y) sei t die Temperatur, α die specifische galvanische Leitungsfähigkeit, p das Potential

der anderweitigen electromotorischen Kräfte, u und v die Stromcomponenten nach x und y , H die Componente des Magnetfeldes senkrecht zur Platte, so ist:

$$u = -\kappa \frac{\partial p}{\partial x} + \kappa H Q \frac{\partial t}{\partial y},$$

$$v = -\kappa \frac{\partial p}{\partial y} - \kappa H Q \frac{\partial t}{\partial x}.$$

Unter t ist streng genommen diejenige Temperaturvertheilung zu verstehen, welche nach Erregung des Feldes vorhanden ist¹⁾, doch ist wohl anzunehmen, dass dieselbe durch das Zustandekommen der thermomagnetischen Ströme nicht merklich geändert wird. Ausserdem ist zu beachten, dass Q und κ in der Platte mit der Temperatur variiren.

Obige Differentialgleichungen sind ähnlich den von Lorentz²⁾ für das Hall'sche Phänomen aufgestellten, welche kürzlich eine eingehende mathematische Behandlung durch Boltzmann³⁾ und experimentelle Bestätigung durch v. Ettingshausen und mich (l. c.) und v. Ettingshausen⁴⁾ allein gefunden haben.

Dass in der That der thermomagnetische Transversaleffect in ganz gleicher Weise zu Stande kommt, wie der Hall'sche, dafür spricht folgender Versuch: Eine Nickelplatte ($\lambda = 2,5$, $\beta = 2,7$, $\delta = 0,023$) war mit ihren beiden Breitseiten an zwei Kupferröhren gelöthet; parallel diesen waren drei Electroden a , b , c aufgesetzt, von denen a sich am Rande befand, b war von a 1,15, c von b 0,8 cm entfernt (Fig. 5). Vermittelst an den Kupferröhren angelötheter Drähte wurde ein galvanischer Strom durch die Platte geschickt und die Hall'sche Potentialdifferenz zwischen ab und bc beobachtet:

$$ab = 31,8, \quad bc = 20,1, \quad ab/bc = 1,582.$$

Sodann wurde durch die beiden Kupferröhren Wasser-

1) Eine Aenderung der Temperaturvertheilung muss aus zwei Gründen erfolgen; erstens wird dort, wo die Ströme entstehen, eine Wärmeabsorption und zweitens in ihrer ganzen Leitung eine Entwicklung von Joule'scher Wärme stattfinden.

2) Lorentz, Arch. néerl. 19. p. 123. 1884.

3) Boltzmann, Wien. Ber. 94. p. 644. 1886.

4) v. Ettingshausen, Wien. Ber. 94. p. 808. 1886.

dampf und Wasser von Zimmertemperatur hindurchgeleitet, sodass jetzt ein Wärmestrom die Platte durchfloss; es ergab sich für die thermomagnetischen Potentialdifferenzen:

$$ab = 72,6, \quad bc = 47,5, \quad ab/bc = 1,528.$$

Wie man sieht, ist in beiden Fällen das Verhältniss der Effecte keineswegs gleich dem der Länge $ab/bc = 1,44$, wie es bei einer im Verhältniss zu ihrer Breite genügend langen Platte der Fall gewesen wäre. Es rührt dies daher, dass bei den obigen Dimensionen der Platte ein Theil des Effectes sich an den gutleitenden Kupferröhren ausgleicht, und zwar ist dieser Bruchtheil bei bc , wo der Ausgleich nach beiden Seiten hin erfolgen kann, grösser als bei ab , wo dies nur nach einer Seite hin möglich ist. Daraus nun, dass bei beiden Beobachtungen das Verhältniss der Effecte ein nahezu gleiches war, darf man schliessen, dass im zweiten Falle, wo die Wärmestromlinien an Stelle der galvanischen traten, auch die thermomagnetischen Ströme ebenso verliefen, wie vorher die Hall'schen.

Wenn man daher die Aenderungen von Q und K mit der Temperatur vernachlässigt, wird man einen grossen Theil der Boltzmann'schen Rechnungen bezüglich des galvanischen Transversaleffectes auf den thermischen übertragen können und so z. B. folgende Sätze erhalten:

1. Wenn man bei einer beliebig geformten ebenen Platte in zwei Punkten einen Wärmestrom ein- und ausfliessen lässt, so ist im gleichen Magnetfelde die zwischen zwei beliebigen anderen Punkten vorhandene thermomagnetische Potentialdifferenz ebenso gross, als die zwischen den beiden ersteren auftretende, wenn in den beiden letzteren der gleiche Wärmestrom ein- und ausgeleitet wird.¹⁾

2. Wenn in einer beliebig geformten Platte an zwei am Rande liegenden Punkten ein Wärmestrom W ein- und austritt, so ist die zwischen zwei beliebigen anderen, ebenfalls am Rande alternirend dazwischen liegenden Punkten vorhandene Potentialdifferenz²⁾:

1) Boltzmann, l. c. p. 664.

2) Boltzmann, l. c. p. 666.

$$q = \frac{Q}{K} \cdot \frac{H \cdot W}{\delta}.$$

Dieser Satz gibt uns ein Mittel an die Hand, die Intensität eines Wärmestromes zu einer bestimmten Zeit zu messen, ohne dass man über seine Stromlinien etwas zu wissen braucht.

8. Der Longitudinaleffect.

Ganz verschieden, wie schon in der Einleitung auseinandergesetzt, verhält sich der longitudinale, d. h. der in Richtung der Wärmestromlinien im Magnetfelde auftretende Effect, welcher von v. Ettingshausen und mir im Wismuth nachgewiesen wurde und wohl in den anderen Metallen in deutlich messbarer Stärke nicht vorhanden ist; wenigstens habe ich mich vergeblich bemüht, ihn in Antimon, Silber, Zink, Kupfer und Neusilber aufzufinden. Derselbe hängt ausser von der Stärke des Feldes nur ab von den Temperaturen der beiden Ableitestellen; dass er von der Gestalt der Platte und der Art des Wärmeflusses unabhängig ist, zeigt folgender Versuch.

Ein aus zwei Stücken sehr verschiedener Grösse und Gestalt zusammengesetzter Wismuthstab war mit seinen Enden an zwei Kupferröhren gelöthet, welche gleichzeitig als Electroden dienten und vermittelt durchströmenden Wassers auf gleicher Temperatur erhalten wurden. Dort, wo die beiden ungleichen Stücke zusammenstiessen, lag, durch Papier isolirt, ein Kupferstab an, dessen anderes Ende kräftig erhitzt wurde, sodass im Wismuthstabe nach beiden Seiten hin wegen dessen unregelmässiger Gestalt ein sehr verschiedenartiger Wärmestrom floss.

In diesem Falle zeigte sich kein Longitudinaleffect. Bei Erregung des Feldes (H etwa 6000) gab die Nadel des Galvanometers allerdings einen Ausschlag, welcher sich aber mit dem Felde commutirte und daher einem zufällig vorhandenen Transversaleffect zuzuschreiben war.

Zur Messung verwendete ich gewöhnlich die gleichen Wismuthplatten wie oben, indem die angelötheten Kupferröhren zugleich als Electroden dienten, oder aber benutzte

zur Temperaturmessung die zwischen den Electroden (Kupferdrähten) ohne Erregung des Feldes vorhandene thermoelectrische Potentialdifferenz. Letztere wurde gewöhnlich, wie schon angegeben, compensirt, doch ist es oft nicht einmal nöthig, da die thermomagnetische bei stärkeren Feldern zuweilen ein sehr bedeutender Bruchtheil von jener ist.

Natürlich wird der Stellungsunterschied Γ der Galvanometernadel beobachtet, wenn der magnetisirende Strom offen, und wenn er geschlossen ist. Die electromotorische Kraft l des Longitudinaleffectes ergibt sich dann wie oben (p. 764):

$$l = \frac{2\Gamma}{S} \cdot \frac{n}{W} E.$$

Der Rückstand magnetischer Intensität, welcher nach Oeffnung des Stromes verbleibt, stört nicht, da der Effect mit jener quadratisch wächst, und so die Felder in der Nähe von Null keine merkliche Wirkung haben.

Der longitudinale Effect tritt bei verschiedenen Wismuthsorten in verschiedener Richtung auf, bald im gleichen, bald im entgegengesetzten Sinne zur Richtung des Wärmestromes, was zum Theil von fremden Beimischungen derselben abzuhängen scheint. Es erinnert dies an das Verhalten des Quarzes der Polarisationssebene des Lichtes gegenüber. Wie bekannt findet man sowohl rechts- als auch linksdrehende Quarzindividuen. Aber auch bei der gleichen Wismuthplatte konnte ich zuweilen nachweisen, dass der Effect durch Veränderung der mittleren Temperatur derselben seine Richtung wechselte, eine Erscheinung, welche auf dem Gebiete der Thermoelectricität ihr Analogon findet.

Es mögen nun die Ergebnisse der Messungen folgen, welche mit den drei oben angeführten Wismuthsorten und den beiden Zinnlegirungen ausgeführt sind; es bedeuten im Folgenden t_2 und t_1 die Temperatur der Electroden, Θ die ohne Erregung des Feldes zwischen Bi — Cu vorhandene thermoelectrische Potentialdifferenz; die Grösse L , welche ein Maass des longitudinalen Effectes ist, wurde aus den angeführten Daten berechnet nach der Formel:

$$L = \pm \frac{l}{H^2(t_2 - t_1)},$$

und zwar mit positiven Vorzeichen, wenn der Strom im Wismuth von der heisseren zur kälteren Electrode floss, mit negativen, wenn entgegengesetzt. Dieselbe ist für schwächere Scheidekräfte und kleine Temperaturdifferenzen annähernd constant.

Nr. I. $t_2 - t_1$ wurde thermoelectrisch bestimmt. Bei einer Temperaturdifferenz von $12,7 - 0,5^\circ$ war $\Theta = 68100$, von $99,5 - 12,5^\circ$ war $\Theta = 675\,000$.

<i>H</i>	<i>l</i>	<i>L</i>	
2826	600	+0,000 514 7	$t_2 - t_1 = 1,46$ Mittl. Temp. etwa 10°
6090	1860	343 5	
11490	4420 ¹⁾	229 3	
6120	17350	+0,000 165 3	$t_2 - t_1 = 28^\circ$ Mittl. Temp. etwa 30°
11580	50900	114 9	

Bei höheren Temperaturen nahm *L* (bezogen auf gleiches *H*) noch weiter ab.

Bei allen folgenden Angaben wurde $t_2 - t_1$ in der Weise bestimmt, dass Kupferröhren als Electroden dienten; durch die eine floss Wasser von Zimmertemperatur, durch die andere Wasserdampf oder Eiswasser.

Nr. II.

<i>H</i>	<i>l</i>	<i>L</i>	
1001	177	-0,000 108 3	$t_2 - t_1 = 18,1$ $\Theta = 92300$
2780	1515	097 6	
969	250	+0,000 030 99	$t_2 - t_1 = 86,2$ $\Theta = 552\,000$
2550	1750	31 22	

l hat also mit Erhöhung der Temperatur seine Richtung gewechselt.

Nr. III.

<i>H</i>	<i>l</i>	<i>L</i>	
1105	946	-0,000 717 5	$t_2 - t_1 = 10,8^\circ$ $\Theta = 84000$
2830	4556	526 7	
6390	13400	303 9	
1100	4360	-0,000 409 0	$t_2 - t_1 = 88,1^\circ$ $\Theta = 620\,000$
2830	22940	325 1	
6360	64200	180 1	

1) Nahe die Hälfte der thermoelectrischen Potentialdifferenz.

Nr. IV.

<i>H</i>	<i>l</i>	<i>L</i>	
911	351	+0,000 399 0	$t_2 - t_1 = 10,6^\circ$
2380	1910	318 1	$\Theta = -22700^1)$
892	2170	+0,000 308 7	$t_2 - t_1 = 88,3^\circ$
2250	12700	284 0	$\Theta = -41800^1)$

Θ hatte bei etwa 60° ein Maximum.

Nr. V.

<i>H</i>	<i>l</i>	<i>L</i>	
786	143	+0,000 203 0	$t_2 - t_1 = 11,4$
1755	697	198 5	$\Theta = -40100$
788	911	+0,000 165 8	$t_2 - t_1 = 88,5^\circ$
1813	4590	157 8	$\Theta = -176\ 000$

Bei Nr. III, IV und V verstärkte *l* den ohne Erregung des Feldes vorhandenen Thermostrom, bei Nr. I war *l* demselben entgegengerichtet.

9. Uebersicht über die Ergebnisse der Messungen.

Man wird in obigen Zahlen vergeblich nach einer Beziehung zwischen der thermoelectrischen und thermomagnetischen Potentialdifferenz der beiden Electroden suchen: Nr. I und Nr. III, welche sich in ersterer Hinsicht ähnlich verhalten, zeigen *L* im entgegengesetzten Sinne; bei Nr. II wechselt *L* seine Richtung, während Θ annähernd der Temperaturdifferenz proportional geht, und umgekehrt hat bei Nr. IV Θ zwischen 0 und 100° ein Maximum, während *l* innerhalb dieser Grenze $t_2 - t_1$ ziemlich nahe proportional ansteigt. Auch ist kein Zusammenhang zwischen *l* und dem Temperaturcoefficienten des galvanischen Widerstandes ersichtlich, worauf anfänglich einiges zu deuten schien. Zwischen 0 und 100° nahm bei Nr. I und auffallender Weise auch bei Nr. II der spezifische Widerstand ab (0,08 und 0,05 Proc. pro Grad); bei Nr. III,

1) Durch den Zusatz von Zinn wurde die thermoelectrische Kraft Bi-Cu commutirt, in Uebereinstimmung mit Rollmann's Versuchen (vgl. Wiedemann, Galvanismus. 3. Aufl. 2. p. 258). Uebrigens dürfte sich eine der obigen nahe stehende Bi-Sn-Legirung zu thermomagnetischen Untersuchungen besonders eignen, weil bei ihr die störenden Thermostrome an den Electroden fortfallen.

IV und V stieg er mit der Temperatur¹⁾ (um 0,3, 0,1 und 0,1 Proc. pro Grad). Dass durch Zusatz von Zinn, wodurch Q verstärkt wurde, L sein Zeichen wechselte, scheint darauf hinzuweisen, dass longitudinaler und transversaler Effect voneinander unabhängig zu Stande kommen; vielleicht, dass der oben eingeführte Coëfficient α und L in Beziehung stehen, doch reicht, um das zu entscheiden, das Beobachtungsmaterial nicht aus.

Wenn der Wärmestrom durch einen galvanischen ersetzt wird, so tritt im Magnetfelde, ganz ebenso, wie wir den galvanischen und thermischen Transversaleffect einander correspondirend sahen, an Stelle der thermomagnetischen longitudinalen Potentialdifferenz eine von Righi und Hurion²⁾ beobachtete Erscheinung auf, welche von jenen Beobachtern als eine Widerstandsänderung des magnetisirten Wismuths gedeutet worden ist. Nun scheint mir, dass, nach den erwähnten Analogien zu schliessen, dieselbe besser als eine der Intensität des durchgehenden Stromes proportionale electromotorische Gegenkraft, also so zu sagen als ein longitudinaler Halleffect aufzufassen sei. Abgesehen davon, dass der thermomagnetische Longitudinaleffect und die Widerstandsänderung bezüglich ihrer Abhängigkeit von H sich sehr ähnlich verhalten (beide sind bei schwächeren Scheidekräften H^2 , später H proportional), so wird, wie ich glaube, diese meine Auffassung auch dadurch unterstützt, dass eine jener scheinbaren galvanischen Widerstandsänderung entsprechende thermische nicht vorhanden zu sein scheint. Wenigstens habe ich mich vergeblich bemüht, in einem Magnetfelde von etwa 6000, wo jene gegen 10 Proc. betrug, von letzterer eine Spur zu entdecken, und wäre mir eine Aenderung des thermischen Leitungsvermögens um mehrere Procente kaum entgangen.

Der Longitudinaleffect ist, wie schon angeführt, von der Natur der Electrodendrähte unabhängig und tritt selbst dann

1) Es ist dies nicht in Uebereinstimmung mit Righi's Beobachtungen, wonach das anormale Verhalten des Wismuths bezüglich seines Widerstandscoëfficienten im Zusatz von Spuren von Zinn seinen Grund haben, chemisch reines Wismuth hingegen sich wie die anderen Metalle verhalten soll. (Vgl. Beibl. 8. p. 659. 1884.)

2) Righi, l. c. Hurion, Beibl. 8. p. 877. 1884.

auf, wenn die Contactstellen ausserhalb des Feldes sind, woraus hervorgeht, dass im Innern des verschieden temperirten Metalles der Sitz seiner Entstehung zu suchen ist.

Man hat also in dem Longitudinaleffect eine electromotorische Kraft, welche genau in gleicher Weise auftritt, wie nach der Hypothese von Hrn. Prof. F. Kohlrausch¹⁾ das Entstehen der Thermoströme erklärt werden kann. Nach dieser Auffassung wäre der longitudinale Effect als eine Veränderung der thermoelectrischen Constante ϑ infolge der Magnetisirung zu deuten.

Wenn man dagegen daran festhält, dass der Sitz der thermoelectromotorischen Kräfte nur an den Löthstellen sei, so muss man annehmen, dass jene Constante ϑ , sonst bei allen Metallen gleich Null, bei Wismuth im Magnetfelde plötzlich einen sehr merkbaren Werth erhält. Man wird zugeben, dass letzteres nicht sehr wahrscheinlich ist; andererseits aber dürfte auch das Auftreten des longitudinalen Effectes mit der erwähnten Hypothese allein schwierig zu erklären sein. Vielleicht ist ein Wahrscheinlichkeitsschluss gestattet — wenigstens stösst man auf weniger Schwierigkeiten, wenn man zu bestimmten Vorstellungen in Betreff des Longitudinaleffectes überzugehen versucht —, dass bei Wismuth die thermoelectrischen Ströme sowohl den im Innern des verschieden temperirten Metalles stetig, als auch den an den Löthstellen sprungweise vorhandenen electromotorischen Kräften ihre Entstehung verdanken, eine Anschauung, welche übrigens schon früher von Hrn. Prof. F. Kohlrausch ausgesprochen ist, und neuerdings durch Budde²⁾ eine eingehende mathematische Behandlung gefunden hat.

10. Umkehrung des longitudinalen Effectes.

Ich habe versucht, ob der longitudinale Effect umkehrbar ist³⁾, d. h. ob in einer von einem galvanischen Strome durchflossenen Wismuthplatte ein Wärmegefälle in Richtung

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 156. p. 601. 1875.

2) Budde, Wied. Ann. 30. p. 664. 1887.

3) In Betreff der Umkehrbarkeit des transversalen Effectes vgl. v. Ettingshausen, Wien. Anz. Nr. II u. VIII. 1887.

desselben auftritt, wenn die letztere sich senkrecht zu den Kraftlinien eines magnetischen Feldes befindet.

Zu diesem Zwecke brachte ich ein Wismuthstäbchen, durch welches ein grosses Bunsenelement kurz geschlossen war, zwischen die Spitzpole des Magnets. Ungefähr am Rande des Feldes war an jenes die eine Löthstelle eines Thermo-elementes Kupfer-Neusilber angelöthet, die andere befand sich in einem Wasserbade. Wenn das Magnetfeld, gleichviel in welchem Sinne, erregt wurde, sank oder stieg die Temperatur der einen Löthstelle je nach der Richtung des Stromes. Bei Wismuth der Sorte Nr. I war das in dem Felde entstehende Wärmegefälle entgegengesetzt, bei dem der Sorte Nr. III in gleichem Sinne mit der Stromesrichtung, sodass also in beiden Fällen die aus dem Wärmegefälle entstehende longitudinale electromotorische Kraft den Primärstrom schwächte. Die Wirkungen waren bei einer Feldstärke von H etwa 8000 ziemlich schwach und zählten nur nach Zehntelgraden.

Nach diesen beiden, übrigens etwas flüchtig ausgeführten Versuchen ist also der longitudinale thermomagnetische Effect in der That umkehrbar. Das Joule'sche Gesetz, welches nach den Versuchen von Thomson und Le Roux¹⁾ für von einem Wärmestrom durchflossene Leiter nicht streng gültig ist, erleidet auch im magnetisirten Wismuth eine Ausnahme.

11. Einige andere Versuche.

Bei allen bisher beschriebenen Versuchen befanden sich die Metallplatten senkrecht zur Richtung der Kraftlinien, und die thermomagnetischen Kräfte traten sämmtlich in dieser Ebene auf. Ich habe nun erstens versucht, ob in einer von einem Wärmestrom durchflossenen Wismuthplatte, deren Endseiten parallel den Kraftlinien waren, eine transversale electromotorische Kraft entsteht — eine solche müsste naturgemäss von der Richtung des Wärmestromes unabhängig sein und würde sich nur mit dem Magnetfelde commutiren — und

1) Le Roux, Ann. de chim. et de phys. 10. p. 258. 1867.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXI.

zweitens, ob ein longitudinaler Effect auftritt, wenn das von Wärme durchflossene Wismuthstäbchen axial gestellt ist. In beiden Fällen erhielt ich keine sichere Wirkung.

Wird der Wärmestrom durch einen galvanischen ersetzt, so tritt im ersten Falle auch keine transversale electromotorische Kraft auf¹⁾; im zweiten Falle zeigt sich nach Righi (l. c.) eine Widerstandsänderung, welche viel kleiner ist, als wenn das Wismuthstäbchen senkrecht zu den Kraftlinien gestellt ist.

Uebrigens compliciren sich besonders beim Wismuth, wo eine grosse Anzahl sehr verschiedenartiger Phänomene zusammentreffen, alle im Magnetfelde beobachteten Erscheinungen ausserordentlich. Beispielsweise möchte ich darauf aufmerksam machen, dass, wenn ein galvanischer Strom eine Wismuthplatte durchfliesst, aus folgenden beiden Gründen transversale electromotorische Kräfte durch den Magnetismus geweckt werden, welche der von Hall entdeckten ganz analog und nicht von ihr zu sondern sind: 1) Infolge des von v. Ettingshausen²⁾ entdeckten „galvanomagnetischen Thermoeffectes“ entsteht senkrecht zur Richtung des Stromes ein Wärmegefälle, auf welches ein longitudinaler Effect ausgeübt wird. 2) Infolge der von mir nachgewiesenen Umkehrbarkeit des Longitudinaleffectes entsteht in Richtung des Stromes ein Wärmegefälle, auf welches ein transversaler Effect ausgeübt wird. Nun soll hiermit natürlich keineswegs das Auftreten des Hall'schen Phänomens im Wismuth erklärt werden, doch können derartige Wirkungen die Beobachtung desselben, besonders bei höheren Scheidekräften (die unter 1) und 2) angeführten electromotorischen Kräfte wachsen nahe mit H^3) nicht unerheblich trüben. Möglicherweise verdanken ähnlich die thermomagnetischen Ströme — wenigstens beim Wismuth — verschiedenartigen Wirkungen ihre Entstehung.

Schliesslich will ich noch eines Versuchs erwähnen, welchen ich, geleitet von der Erwägung, dass, wenn durch

1) Hall, Phil. Mag. (5) 10. p. 301. Beibl. 5. p. 57. 1881.

2) v. Ettingshausen, Wien. Anz. l. c. Vgl. auch die vorangehende Abhandlung dieses Heftes.

Metalle strömende Electricität und Wärme im Magnetfelde transversale electromotorische Kräfte liefern, dies auch mit durchscheinendem Lichte der Fall sein könnte. Durch eine passend hergerichtete, das Licht mit blauer Farbe durchlassende dünne Goldplatte liess ich möglichst nahe Magnesiumlicht durchstrahlen. Es zeigte sich keine Wirkung als das Feld erregt wurde, doch wäre möglich, dass sich mit einer das Licht durchlassenden Nickelplatte, wie sie von Kundt zu seinen oben erwähnten Versuchen benutzt worden ist, ein „photomagnetischer“ Effect nachweisen liesse.

12. Anhang:

Ueber eine Aenderung der Temperaturvertheilung im magnetischen Felde.

Bei Gelegenheit von Versuchen, welche ich zur Entscheidung über die Frage anstellte, ob Wismuth sein thermisches Leitungsvermögen im Magnetfelde ändere, beobachtete ich eine Erscheinung, welche bei Untersuchungen, wie die vorliegende, leicht eine bedeutende Fehlerquelle werden kann, und, da sie wohl auch an sich einiges Interesse beansprucht, hier noch kurz beschrieben werden möge.

Wenn man einen Kupferstab mit seinem einen Ende constant erhitzt, mit seinem anderen zwischen die Flachpole des Magnets hineinragen lässt, so beobachtet man, dass ringsherum (also in einer zu den Kraftlinien senkrechten Ebene) die Temperatur nach Erregung des Feldes ziemlich rasch sinkt, um schliesslich wieder einen stationären Stand anzunehmen. Nach Oeffnen des magnetisirenden Stromes kehrt die frühere Temperaturvertheilung zurück. Die Wirkung ist so deutlich, dass man sie bequem mit einem Thermometer beobachten kann; letzteres wurde zwischen den abgeplatteten Spitzpolen des Electromagnets dem erhitzten Kupferstabe in einer Entfernung von 2—3 mm gegenübergestellt. Der Quecksilberfaden, welcher bei etwa 35° einen stationären Stand angenommen hatte, sank nach Erregung des Electromagnets (H etwa 5000) um $2-3^{\circ}$. Die Wirkung schien annähernd dem Quadrate der Feldstärke proportional zu gehen. Ueber und unter dem Kupferstabe (d. h. also, da der Magnet

mit seiner Axe vertical stand, in Richtung der Kraftlinien vor und hinter demselben) war, wie ich mit einem Thermolement Kupfer-Neusilber constatirte, die Wirkung nicht vorhanden. Wenn die eine Löthstelle des Thermoelements an die Endfläche des Kupferstabes angelöthet war, so war fast keine Abkühlung infolge der Magnetisirung zu beobachten; sie verschwand vollkommen, wenn man das Ende des erhitzten Stabes mit Watte umhüllte. Das thermische Leistungsvermögen des Kupfers änderte sich also nicht im Magnetfelde.

Es verschwindet somit nach Erregung des Feldes eine Wärmequantität zwischen den Polen; ich suchte lange nach einem Aequivalente für dieselbe, bis ich endlich fand, dass ausserhalb des Feldes zu beiden Seiten des Kupferstabes, und zwar wiederum in einer den Polflächen parallelen Ebene, die Temperatur nach Schliessen des magnetisirenden Stromes bedeutend ansteigt (ich beobachtete bis zu 5°).

Die Erscheinungen kommen auch zu Stande, wenn man die Pole berusst oder mit Papier beklebt; sie haben daher nicht ihren Grund in einer durch die Magnetisirung veränderten Reflexion der Wärmestrahlen, etwa nach Analogie der von Kerr¹⁾ gefundenen Thatsachen.

Um zu untersuchen, ob der Magnet auf strahlende Wärme einwirkt, liess ich einen erhitzten Stab durch die Polflächen hindurch auf eine Nobili'sche Thermosäule strahlen; beide waren ausserhalb des Feldes. Bei Erregung desselben beobachtete ich ein langsames, schwaches Sinken der Temperatur der dem Stabe zugewandten Löthstellen. Auch durch Steinsalzplatten hindurch erhielt ich zuweilen schwache und ziemlich unregelmässige Wirkungen, welche keine sichere Entscheidung gestatteten. Jedenfalls wäre eine derartige Einwirkung, wenn überhaupt vorhanden, viel zu schwach, um Erscheinungen, wie die besprochene, hervorzurufen.

Auch die Ausbreitung der Wärme in die Luft, deren galvanisches Leistungsvermögen sich nach neuerlichen Versuchen Boltzmann's²⁾ in so ausserordentlich hohem Grade

1) Wiedemann, *Galvanismus*. 3. Aufl. 3. p. 958.

2) Boltzmann, *Wien. Anz.* 18. Nov. 1886. Vgl. auch die nachfolgende Abhandlung dieses Heftes.

(wenigstens bei grosser Verdünnung) im Felde verringert, wird durch den Magnetismus nicht verändert: ein Thermometer, welches ich zwischen den Polflächen erkalten liess, zeigte merklich denselben Gang der Abkühlung, wenn der magnetisirende Strom offen, und wenn er geschlossen war.

Es ist wohl möglich, dass die oben beschriebenen Erscheinungen in einer starken Veränderlichkeit der Magnetisirungszahl der Luft mit der Temperatur, auf welche man nach einigen Versuchen Faraday's¹⁾ schliessen muss, ihre Ursache haben; andererseits spricht dagegen, dass die Abkühlung und Erwärmung nur in einer den Polflächen durch den Stab parallel gelegten Ebene, nicht darüber oder darunter, stattfindet. Doch will ich mich vorläufig jedes Urtheils enthalten und mich mit der Feststellung der in vielen und vielfach variirten Versuchen beobachteten Thatsache begnügen.

Phys. Laborat. der Univ. Würzburg, Mai 1887.

III. *Ueber die Wirkung des Magnetismus auf electriche Entladungen in verdünnten Gasen; von Ludwig Boltzmann in Graz.*²⁾

Eine plattgedrückte Geissler'sche Röhre, worin meist 2—5 mm Gasdruck herrschte, wurde in ein homogenes magnetisches Feld gebracht; ihr Querschnitt senkrecht zu den Kraftlinien war nahe ein Rhombus mit den Diagonalen von 6 cm und 4 cm, ihre Dicke etwa 2 cm. An den Ecken des Rhombus waren die Electroden angebracht (bei einem Exemplare I eingeschmolzene Platindrähte, welche sich noch im Felde befanden, beim anderen II engere angesetzte Glasröhren, in welche erst weit ausserhalb des Feldes Platindrähte eingeschmolzen waren). Durch die beiden Electroden an den spitzen Winkeln des Rhombus (Primärelectroden) ging der

1) Wiedemann, Galvanismus. 3. Aufl. 3. p. 902.

2) Aus dem Anzeiger d. kais. Acad. d. Wiss. in Wien vom Verf. mitgetheilt.

Inductionsstrom eines kleinen Ruhmkorff'schen Inducto-
riums von etwa 1 cm Schlagweite (Primärstrom), wogegen
die beiden anderen Electroden (Transversalelectroden) mit
einem feindrahtigen Galvanometer verbunden waren. Durch
den Magnetismus wird bekanntlich die Lichterscheinung in
der Geissler'schen Röhre in demselben Sinne abgelenkt,
in welchem ein vom Primärstrome durchflossener Draht nach
der Ampère'schen Regel abgelenkt würde; allein dies erlaubt
bei symmetrischer Gestalt des Rohres und symmetrischer
Lage der Transversalelectroden gegen die Verbindungslinie
der primären keinen Schluss, ob und in welcher Richtung
ein Strom in der die Transversalelectroden verbindenden
Leitung durch den Magnetismus hervorgerufen wird.

Der Versuch zeigte nun, dass dort allemal ein Strom
erzeugt wurde, und zwar war immer die Austrittsstelle des
positiven Stromes aus der Röhre an derjenigen Transversal-
electrode, von welcher der Lichtstreifen hinweggedrängt
wurde. Würde man also diese Wirkung mit dem von Hall¹⁾
entdeckten electromagnetischen Phänomen vergleichen, so
würde sich die Luft wie Wismuth oder Gold verhalten.

Wurde das Rohr mit H oder CO₂ von nahe gleichem
Drucke erfüllt, so zeigten diese Gase weder qualitativ, noch
quantitativ einen nachweisbaren Unterschied im Vergleiche
zum Verhalten der Luft. In dem Rohre I war der Strom
zwischen den Transversalelectroden im Mittel etwa der sech-
zigste, im Maximo der dreissigste Theil des Primärstromes
bei einem Felde von etwa 1800 (cm g sec); doch kann diese
Zahl jedenfalls nur zur Schätzung der Grössenordnung dienen,
da die Zuleitung zum Galvanometer für Ströme von solcher
Spannung ganz unzureichend isolirt war, und da wegen der
electromotorischen Kraft, welche nach Edlund an den Elec-
troden auftritt, die Stromintensität nicht der electromotori-
schen Kraft des primären oder transversalen Stromes pro-
portional gesetzt werden darf. Beim Rohre II war der
transversale Strom viel kleiner, wohl weil er ausser dem
Rhombus auch noch die engen Ansatzröhren passiren musste.

1) E. H. Hall, Phil. Mag. (5) 9. p. 225. 1880.

Bei diesen Versuchen war das Inductorium und die dasselbe versorgende Batterie (2—3 Chromsäureelemente) auf Siegellackstangen isolirt, sodass ohne Einwirkung des Magnetismus durch die Transversalelectroden Electricität in grösserer Menge weder ein- noch austreten konnte. Es entspricht diese Anordnung vollständig derjenigen, welche Hall zur Beobachtung des von ihm an Metallen entdeckten Phänomens gewählt hat. Ich machte auch Versuche, wobei eine der an den spitzen Winkeln des Rhombus angebrachten Electroden nicht benutzt wurde; der Primärstrom trat dann nur durch die andere derselben in die Röhre ein und theilte sich in zwei Theile, von denen der eine durch die eine, der zweite durch die andere Transversalelectrode austrat, und welche ein Differentialgalvanometer entgegengesetzt durchflossen. Auch hier zeigten sich alle Phänomene, welche Righi¹⁾ bei gleicher Anordnung in Metallen beobachtet hat. Ausserdem erzeugte aber der Magnetismus noch eine andere Art transversaler Ströme. Es wurde nämlich der Strom, welcher die Transversalelectroden schon vor Wirkung des Magnetismus durchfloss, an derjenigen Electrode, gegen welche der Lichtstreifen hingetrieben wurde, verstärkt, an der anderen geschwächt, wodurch im Galvanometer ein Transversalstrom entstand, welcher an derjenigen Transversalelectrode, gegen welche der Lichtstreifen hingetrieben wurde, dieselbe Richtung, wie der daselbst fliessende Primärstrom hatte (dessen Richtung daher wohl bei Umkehrung des Feldes, nicht aber bei Umkehrung des Primärstromes wechselte).²⁾ Dieser letztere Transversalstrom war im Rohre II nicht oder doch nicht bedeutend schwächer, als im Rohre I. Er zeigte sich auch schon bei der gewöhnlichen (Hall'schen) Anordnung mit vier Electroden, sobald eine der Primärelectroden zur Erde abgeleitet oder mangelhaft isolirt war, da alsdann nur ein Theil des Hauptstromes durch die zweite (mangelhaft isolirte) Primärelectrode, ein anderer Theil aber durch die beiden Transversalelectroden und die Galvanometerleitung

1) A. Righi, Exner's Rep. 20. p. 825. 1884.

2) v. Ettingshausen, Wien. Ber. 94. p. 833. 1886.

floss, welche ja ebenfalls nur mangelhaft vom Erdboden isolirt war: Durch den letzteren Stromesanteil mussten alle bei der Anordnung Righi's auftretenden Phänomene zu Stande kommen. Da die bekannte Thatsache, dass die Wirkung eines Magnets den Durchgang des Stromes durch Geissler'sche Röhren erschwert¹⁾, ein Analogon zur Widerstandsvermehrung des Wismuths im magnetischen Felde zu bieten schien, machte ich auch einen diesbezüglichen Versuch. Der Primärstrom durchfloss nebeneinander das Rohr II und ein anderes Geissler'sches Rohr; ohne Wirkung des Magnetismus theilte er sich in beide fast gleichmässig, durch die Wirkung des Magnetfeldes wurde dagegen die Stromverzweigung derartig abgeändert, wie es unter Annahme der gewöhnlichen Stromverzweigungsgesetze durch eine Verzehnfachung des Widerstandes im Rohre II der Fall gewesen wäre.

IV. Beobachtungen über die electricische Leitungsfähigkeit der Metalle mit Hülfe der Inductionswage; von A. Oberbeck und J. Bergmann.

(Hierzu Taf. VI Fig. 6.)

Als im Jahre 1879 Hughes²⁾ einen Differentialinductor unter der Bezeichnung Inductionswage mit dem Telephon verband und mit Hülfe dieser Anordnung eine Reihe interessanter und überraschender Versuche anstellte, durch welche die Inductionswage in den weitesten Kreisen bekannt wurde, durfte man wohl hoffen, dass die Inductionswage bei wissenschaftlichen Untersuchungen Verwendung finden, insbesondere neue Aufschlüsse über die Leitungsfähigkeit der Körper für Electricität geben würde.

Diese Hoffnung hat sich bis jetzt nicht erfüllt.

Die Zahlenwerthe, welche Hughes selbst³⁾ unter der

1) G. Wiedemann, Electricität. (1) 4. p. 562.

2) Hughes, Phil. Mag. (5) 8. p. 50. 1879.

3) Hughes, l. c. p. 54.

Bezeichnung „Störungswerth (disturbing value)“ für eine Reihe verschiedener Metalle angibt, haben keine allgemeinere Bedeutung; jedenfalls können sie nicht als Maass für die Leitungsfähigkeit der betreffenden Metalle angesehen werden. Auch bei einer weiteren Untersuchung nach der Hughes'schen Methode über die Leitungsfähigkeit einiger Legirungen von Chandler Roberts¹⁾ ist der Beweis nicht geliefert, dass die als „Ablesungen an der Inductions Wage“ bezeichneten Zahlen wirklich der relativen Leitungsfähigkeit proportional sind.

Da andererseits der Grundgedanke der Hughes'schen Methode recht sinnreich ist, so schien es lohnend, dieselbe näher zu untersuchen und so zu verändern, dass mit ihrer Hülfe exacte Messungen angestellt werden können. Als solche haben wir zunächst Bestimmungen der Leitungsfähigkeit von Metallen ausgeführt.

Obleich über die Leitungsfähigkeit derselben zahlreiche und sorgfältige Untersuchungen²⁾ vorliegen, so ist die Uebereinstimmung der gefundenen Zahlenwerthe, selbst für chemisch reine Metalle, keineswegs eine derartige, wie sie nach der Genauigkeit der Untersuchungsmethoden erwartet werden könnte. Dies liegt hauptsächlich an dem grossen Einfluss, welchen die Molecularstructur auf die Leitungsfähigkeit ausübt. Wie bedeutend derselbe unter Umständen sein kann, geht aus Messungen von G. Kirchhoff und G. Hansemann³⁾ hervor. Dieselben fanden bei Metallstäben, welche aus einem und demselben Würfel geschnitten waren, erhebliche Unterschiede der Leitungsfähigkeit, welche bei Kupfer bis zu 25 Proc. gingen.

Man könnte hiernach zweifeln, ob man überhaupt einen allgemein gültigen Werth der Leitungsfähigkeit für ein bestimmtes Metall angeben kann, oder ob dieselbe innerhalb

1) Chandler Roberts, Phil. Mag. (5) 8. p. 57. 1879.

2) Vgl. die Zusammenstellung der ganzen Literatur bei G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität 1. p. 502. 1882; besonders auch die Bemerkungen über die Inductions Wage p. 467 u. 512.

3) G. Kirchhoff u. G. Hansemann, Wied. Ann. 13. p. 414. 1881.

weiter Grenzen je nach der Art der Herstellung der untersuchten Metallmassen verschieden ist.

Hierüber wird man am besten Aufschluss erhalten, wenn man die Metalle nicht, wie bisher meist geschehen, als Drähte oder Stäbe, sondern in anderen, möglichst verschiedenen Formen untersucht. Die von uns benutzte Methode gestattet, die Metalle als körperliche Leiter am vortheilhaftesten als dünne Platten zu verwenden. Diese Methode hat indess noch einen weiteren Vortheil. Da in der Metallplatte Ströme inducirt werden, deren Fernwirkung gemessen wird, so sind die Uebelstände, welche leicht mangelhafte Contacte bei Einleitung von electricischen Strömen in den zu untersuchenden Körper mit sich bringen, von vornherein ausgeschlossen.

Vorversuche über den von uns behandelten Gegenstand hat der eine von uns¹⁾ bereits vor zwei Jahren angestellt und veröffentlicht. In der angeführten Abhandlung wurden die beiden von Hughes vorgeschlagenen Methoden, Messungen mit der Inductionswage anzustellen, eingehend geprüft, aber für exacte Versuche, besonders für die Bestimmung der Leitungsfähigkeit wenig geeignet befunden. Schon damals wurde, neben dem Telephon, als Messinstrument für die Wechselströme ein empfindliches Electrodynamometer benutzt. Es zeigte sich, dass man bei geeigneter Anordnung durch Einschaltung mässig grosser Metallmassen in den Differentialinductor, sehr bedeutende Ausschläge erhalten konnte.

Auch jetzt haben wir das Electrodynamometer dem Telephon vorgezogen, da die zweifellos grössere Empfindlichkeit des letzteren hinreichend dadurch aufgewogen wird, dass man bei dem Electrodynamometer Wirkungen von messbarer Grösse auch dann erhält, wenn die Inductionsströme nicht vollständig aufgehoben sind.

Allerdings ist bei Benutzung des Electrodynamometers grosse Vorsicht in der Deutung der erhaltenen Ausschläge geboten. Bei der von uns benutzten Methode, die Leitungsfähigkeit zu bestimmen, welche sich möglichst an das beim Wägen gebräuchliche Verfahren anschloss, spielten die Aus-

1) J. Bergmann, Untersuchungen über die Hughes'sche Inductionswage. Inauguraldissertation. Halle a. S. 1885.

schläge des Electrodynamometers dieselbe Rolle wie die Ablenkungen des Zeigers einer Wage.

2. Auf Grund aller von uns angestellten Vorversuche sind wir schliesslich bei der folgenden Versuchsanordnung stehen geblieben (vgl. Fig. 6).

Der Strom einer Kette K von 4 bis 6 Bunsen'schen Elementen geht durch die Drahtrollen A , B und C und durch einen selbstthätigen Stromunterbrecher U . Als solchen haben wir den von J. Bernstein angegebenen „acustischen Stromunterbrecher“¹⁾ benutzt. Bei demselben wird die Stromunterbrechung durch eine Stablamelle mit einer Spitze, welche in Quecksilber taucht, bewirkt. Der Funke an der Unterbrechungsstelle wird fast vollständig durch eine Zweigleitung beseitigt, welche gewöhnlich einen Widerstand von 40 S.-E. hatte. Bei rechtzeitiger Erneuerung des Quecksilbers arbeitete der Unterbrecher stets gleichmässig und sicher.

Der Rolle A steht eine Rolle A' , der Rolle B eine Rolle B' gegenüber. Diese beiden Rollenpaare bilden den Differentialinductor oder die sog. Inductions Wage. Die Rollen A und B haben gleiche Form und Windungszahl (514 Windungen von dickerem Draht). Die einander möglichst gleichen Rollen A' und B' bestehen jede etwa aus 4000 Windungen dünneren Drahtes. Die äusseren Durchmesser aller vier Rollen betragen 85 mm, die Entfernung der beiden Paare 25 mm.

Bei jeder Oeffnung oder Schliessung des primären Stromes werden in A' und B' Inductionsströme erregt. Sind diese Rollen so miteinander verbunden, dass die Inductionsströme entgegengesetzte Richtung haben, so können sich dieselben bei gleicher Entfernung der beiden Rollenpaare vollständig aufheben. Man kann die Stromlosigkeit des secundären Kreises entweder durch ein eingeschaltetes Telephon oder durch ein Electrodynamometer constatiren. Da letzteres bekanntlich gegen schwache Ströme sehr unempfindlich wird,

1) J. Bernstein, Untersuchungen über den Erregungsvorgang im Nerven- und Muskelsystem. Heidelberg 1871.

wenn man dieselben durch die festen und die bewegliche Rolle gehen lässt, so haben wir in den secundären Kreis $A'B'$ nur die bewegliche Rolle R eingeschaltet. Durch die festen Rollen F und F' gehen dagegen kräftige Wechselströme, welche in einem besonderen Inductorium erregt werden. Dasselbe besteht aus einer primären Rolle C , welche auf einen 36 cm langen Pappcylinder aufgewickelt ist, und einer darüber liegenden, secundären Rolle C' .

Da von der Stärke dieser Ströme die Empfindlichkeit der ganzen Anordnung wesentlich abhängt, so besitzt das Inductorium einen kräftigen Eisenkern, bestehend aus einem Eisencylinder von 3 cm Durchmesser und einer grösseren Zahl von dünneren Stäben und Drähten. Die Ablenkung der beweglichen Rolle hängt hiernach von der Wirkung der starken Ströme von C' auf die schwachen Ströme des Kreises $A-B'$ ab.

Das Rollenpaar A, A' steht auf einem Holzschlitten und bleibt während aller Versuche in unveränderter Entfernung. Von dem anderen Paar ist die Rolle B ebenfalls auf einem Holzgestell befestigt, während B' durch eine Schraube auf demselben in der Richtung der gemeinsamen Axe verschoben werden kann.

Durch Verstellen dieser Rolle wird bei Beginn jeder Versuchsreihe bewirkt, dass das Electrodynamometer keinen Ausschlag gibt, wenn der Unterbrecher in Thätigkeit gesetzt wird. Selbstverständlich ist zuvor die Stellung der beweglichen Rolle regulirt worden, sodass dieselbe keine Ablenkung zeigt, auch wenn ihre Enden direct miteinander verbunden sind. Die zu derselben führende Leitung ist ausserdem mit einem Commutator (W) versehen. Es darf dann bei Schliessung desselben nach der einen oder anderen Seite kein Ausschlag erfolgen, wenn die Compensation der Inductionsströme vollständig ist.

Wird nach Herstellung dieses Zustandes in den Zwischenraum der Rollen A und A' ein leitender Körper, etwa eine Metallplatte gebracht, so werden durch die ab- und zunehmenden Ströme in A in derselben Inductionsströme erregt, welche ihrerseits Ströme in A' hervorbringen. Ein in den secun-

dären Kreis eingeschaltetes Telephon beginnt zu tönen. Das Electrodynamometer zeigt einen Ausschlag.

3. Die Grösse desselben hängt von verschiedenen Umständen ab. Eine Erörterung derselben hat der eine von uns¹⁾ in der folgenden Abhandlung gegeben. Indem wir an dieser Stelle auf dieselbe verweisen, wollen wir hier nur einige Versuchsreihen mittheilen.

a) Zwischen die Rollen $A - A'$ wird eine flache Spirale von 112 Windungen dicken Kupferdrahts gebracht. Die Enden derselben führen zu einem Widerstandskasten. Die an dem Electrodynamometer beobachteten Ausschläge hängen dann von dem Widerstande dieses Kreises und von der Anzahl der Unterbrechungen oder von der Schwingungszahl ab.

Die folgende Tabelle 1 enthält eine Versuchsreihe nach dieser Anordnung. In derselben bedeuten:

w die Widerstände des besprochenen Stromkreises in S.-E.

l die Länge der stromunterbrechenden Lamelle, wobei die Schwingungszahl dem Quadrate derselben umgekehrt proportional ist.

Die Zahlen jeder Verticalreihe geben die doppelten Ablenkungen der beweglichen Rolle in Scalentheilen für die der Lamellenlänge entsprechende Schwingungszahl:

Tabelle 1.

w	$l = 70 \text{ mm}$	$l = 80 \text{ mm}$	$l = 90 \text{ mm}$	$l = 100 \text{ mm}$
40	49	49	43	40
20	95	92	82	79
10	179	175	157	149
5	314	314	290	272
4	367	370	343	324
3	438	446	423	399
2	517	569	557	523
1	426	639	742	722

Aus dieser Tabelle ergibt sich Folgendes: Die Ablenkungen wachsen mit abnehmendem Widerstand, sind dem-

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. 31. p. 812. 1887.

selben aber nicht umgekehrt proportional. Bei allen Reihen nehmen die Producte: Ablenkung — Widerstand ab.

Die Ablenkungen sind bei grossen Widerständen grösser für schnelle Schwingungen, bei kleinen Widerständen umgekehrt grösser bei langsamen Schwingungen (mit Ausnahme der letzten Reihe).

Bei den schnellsten Schwingungen erreichen die Ablenkungen ein Maximum mit abnehmendem Widerstand.

Diese Resultate erklären sich vollständig aus der eingehenderen theoretischen Erörterung des Vorgangs.

b) Zwischen die Rollen $A - A'$ werden nacheinander kreisförmige Platten von Zinkblech, sämmtlich von 7 cm Durchmesser und 0,8 mm Dicke, gebracht. Ihre Anzahl ist durch n bezeichnet:

Tabelle 2.

n	$l = 70 \text{ mm}$	$l = 80 \text{ mm}$	$l = 90 \text{ mm}$	$l = 100 \text{ mm}$
1	148	133	132	104
2	251	227	239	192
3	320	300	327	265
4	361	355	395	328
5	138	392	450	380
6	380	422	495	422
7	365	436	530	460

Der Verlauf dieser Reihe ist ein sehr ähnlicher, wie bei der Spirale mit verändertem Widerstand. Abgesehen von der ersten Reihe, die auch hier ein Maximum zeigt, nehmen die Ablenkungen mit der Anzahl der eingeschalteten Platten — also mit dem Gesamtwert der in denselben inducirten Ströme — zu. Doch ist die Zunahme bei jeder neu hinzutretenden Platte eine geringere.

c) In derselben Weise wurden anstatt der Zinkplatten Kupferplatten von gleichem Radius und von 0,6 mm Dicke zwischen A und A' eingesetzt:

Tabelle 3.

<i>n</i>	<i>l</i> = 70 mm	<i>l</i> = 80 mm	<i>l</i> = 90 mm	<i>l</i> = 100 mm
1	+291	+277	+279	+214
2	+384	+419	+445	+347
3	+338	+473	+539	+421
4	+215	+451	+557	+453
5	+ 58	+375	+551	+460
6	-119	+271	+523	+443
7	-300	+151	+451	+413
8	-498	+ 22	+370	+367

In der letzten Tabelle zeigen alle Reihen ein ausgesprochenes Maximum, und zwar für eine um so kleinere Plattenzahl, je grösser die Schwingungszahl ist. Bei der ersten Reihe sinkt dann der Ausschlag auf Null und steigt später mit negativem Zeichen schnell an. Bei der zweiten Reihe wird der Nullwerth nahezu erreicht.

Als gemeinsame Resultate aller drei Versuchsreihen können wir folgende Sätze aufstellen:

1. Die Ablenkungen der beweglichen Rolle nehmen mit dem Gesamtwert der in den eingeschalteten Leitern inducirten Ströme zu, aber langsamer als letztere. Für einen bestimmten Werth der Gesamtwirkung erreichen die Ausschläge ein Maximum, nehmen dann ab bis Null und wachsen mit entgegengesetztem Zeichen. Die Gesamtwirkung der inducirten Ströme kann durch Verkleinerung des Widerstandes der Strombahn, durch Vermehrung der Anzahl der Strombahnen (Plattenzahl) oder durch Vergrösserung der Leitungsfähigkeit derselben erhöht werden.

2. Die Ablenkungen sind ferner Functionen der Schwingungszahl, in der Weise, dass das erste Ansteigen, das Maximum, der Zeichenwechsel um so früher eintritt, je grösser die Schwingungszahl ist.

Diese Sätze erklären sich durch die eigenthümliche Abhängigkeit der Ausschläge des Electrodynamometers bei der Wechselwirkung electrischer Schwingungen von zwei Gliedern mit entgegengesetztem Vorzeichen. Bei schwacher Wirkung

überwiegt das erste, bei stärkerer, nach einem Durchgang durch Null, das zweite.

Eins ist jedenfalls aus der Vergleichung der beiden letzten Tabellen zu entnehmen. Aus den beobachteten Ablenkungen allein ist kein sicherer Schluss auf die Leitungsfähigkeit, hier z. B. auf das Verhältniss der Leitungsfähigkeiten von Zink und Kupfer zu ziehen.

Wir gingen daher bald dazu über, die durch Einschaltungen zwischen $A - A'$ hervorgebrachten Ablenkungen durch Einführung leitender Massen zwischen $B - B'$ zu compensiren, mit anderen Worten, eine Nullmethode anzuwenden. Eine solche hat ausserdem noch den Vorzug, alle Resultate von den Veränderungen in der Kette oder in der Thätigkeit des Unterbrechers frei zu machen. Die Zurückführung der Ablenkungen auf Null oder auf einen kleinen Werth ist bei dem Electrodynamometer sehr leicht, da die Wirkungen der Inductionsströme sich übereinander lagern, d. h. einfach addiren oder subtrahiren.

So kann man z. B. die Wirkung einer oder mehrerer Metallplatten zwischen $A - A'$ durch die Kupferspirale mit passendem Widerstand zwischen $B - B'$ compensiren, oder auch eine Kupferplatte durch eine Zinkplatte und die daneben gestellte Spirale u. s. w.

Es entsteht aber dann die Frage, welche Bedeutung die zur Compensation eingeschalteten Leiter in Bezug auf den untersuchten Leiter haben, wie man aus ersteren einen Schluss auf die Leitungsfähigkeit des letzteren ziehen kann.

4. Die folgenden Erwägungen führten uns auf eine einfache und zweckentsprechende Form der Compensation.

Eine zwischen $A - A'$ eingeschaltete kreisförmige Metallplatte, deren Mittelpunkt in der gemeinsamen Axe der beiden Rollen liegt, bewirkt unter den zuvor beschriebenen Umständen eine Ablenkung, deren Grösse vom Radius, von der Dicke und von der Leitungsfähigkeit der Platte abhängt. Bei geringer Dicke ist die Wirkung jedenfalls dem Product aus Dicke und Leitungsfähigkeit proportional.

Will man dieselbe durch eine zwischen $B - B'$ eingeschaltete Platte von gleichem Radius compensiren, so muss für

letztere jenes Product denselben Werth haben; doch brauchen die beiden Factoren nicht einzeln dieselben zu sein.

Ist die Dicke der eingeschalteten Platte grösser, oder führt man mehrere Platten hintereinander in den Differential-inductor ein, so ist zwar die Wirkung auf das Electrodynamometer nicht mehr jenem Product proportional; doch ist es noch eine Function desselben, deren Verlauf einigermaßen aus den Zahlenreihen der Tabellen 2 und 3 zu erkennen ist. Die Compensation wird daher auch dann noch erfolgen, wenn auf der anderen Seite eine Platte eingeführt wird, bei welcher das Product: Dicke (δ) mal Leitungsfähigkeit (λ) dem ersten gleichkommt. Es ist nicht einmal nöthig, die Compensation durch eine Platte zu bewirken; man kann so viel Platten hintereinander stellen, bis die Compensation erfolgt ist. Die Summe aller Einzelproducte: $\delta \cdot \lambda$ für jede Platte ist dann ein Maass für dieselbe Grösse bei der untersuchten Platte.

Ogleich man von vornherein übersehen kann, dass diese Betrachtung bis zu hohen Werthen jenes Productes zutreffen wird, so haben wir doch nicht versäumt, dieselbe experimentell zu prüfen.

Hierzu bieten sich zwei verschiedene Wege:

a) Man compensirt mehrere Metallplatten zunächst einzeln, dann zu zweien oder zu mehreren dicht hintereinander gestellt. Dann muss der Compensationswerth sämmtlicher Platten der Summe der Einzelwerthe gleich sein.

b) Man vergleicht mehrere Platten aus demselben Material, aber von verschiedener Dicke. Die Compensationswerthe müssen den Dicken proportional sein.

Wir haben nach beiden Methoden zahlreiche Versuche, welche wir zusammen mit unseren übrigen Versuchen mittheilen werden, angestellt und unsere Annahme durchaus bestätigt gefunden.

Hiernach ergab sich für uns ein Compensationsverfahren, welches mit der Wägung eines Körpers so grosse Aehnlichkeit hat, dass die Bezeichnung Inductionswage für unsere Methode wohl noch besser passt, wie für die ursprünglichen Versuche von Hughes.

Wir stellten zunächst eine Anzahl Metallplatten her,

welche die Rolle eines Gewichtssatzes spielen sollten. Dieselben waren sämtlich kreisförmig und hatten alle gleiche Durchmesser von 7 cm; — dieselben Durchmesser, wie die untersuchten Platten. Als kleinste Gewichte wählten wir Stanniolblätter. Von denselben wurden je 10, 20, 30, 40 und 50 zusammengelegt und in Hüllen von dünnem Schreibpapier gebracht. Als grössere Gewichte dienten mehrere Platten von käuflichem Zinkblech. Doch konnten wir überhaupt jede von uns näher untersuchte Metallplatte auch als Gegengewicht benutzen.

Wir durften selbstverständlich nicht annehmen, dass die benutzten Stanniolblätter sämtlich gleich dick und von gleicher Beschaffenheit waren, d. h. dass die einzelnen Stanniolplatten genau den Werth hatten, welcher der Blätterzahl entsprach. Dieselben wurden daher zunächst miteinander verglichen. Hierbei verfahren wir, ähnlich wie bei der Prüfung eines Gewichtssatzes, in der folgenden Weise.

Zunächst wurde die Platte (10) zwischen $A - A'$ und dann zwischen $B - B'$ eingeschaltet und die Ausschläge am Electrodynamometer notirt.

Hierauf wurde die Platte (20) auf der einen Seite, (10) auf der anderen Seite eingeführt und wiederum die Ausschläge beobachtet. Dann wurden (10) und (20) hintereinander eingeschaltet. Durch eine einfache Interpolationsrechnung erhält man den Werth der zweiten Platte im Vergleich zur ersten. Der ersten Platte haben wir willkürlich den Werth 10 gegeben und auf denselben alle übrigen bezogen. Wir bezeichnen die Anzahl Stanniolblätter, welche genau die Inductionswirkung einer eingeschalteten Platte compensirt, als den Inductionswerth derselben, wobei der Durchschnittswerth eines der 10 Blätter der ersten Platte als Einheit dient.

In diesem Sinne hatten die einzelnen Stanniolblättercombinationen die folgenden Inductionswerthe:

(10)	(20)	(30)	(40)	(50)
10	19,7	29,0	40,3	50,4.

Vier hauptsächlich als grössere Gegengewichte benutzte Zinkplatten hatten die Werthe:

Z_1	Z_2	Z_3	Z_4
124,4	126,6	122,8	123,5.

Die Untersuchung einer Metallplatte wird hiernach in der folgenden Weise ausgeführt.

Dieselbe wird zwischen die Rollen $A - A'$ gebracht; zwischen $B - B'$ werden so viel Gewichtsplatten eingeführt, dass die entstandene Ablenkung des Electrodynamometers nahezu auf Null zurückgeht. Dann wird noch ein weiteres Gewicht hinzugesetzt, sodass ein Ausschlag nach der anderen Seite erfolgt. Hierauf werden Platte und Gewichte vertauscht und dieselben Beobachtungen wiederholt. Dies war nothwendig, weil im Laufe einer Versuchsreihe manchmal kleine Störungen der zuerst sorgfältigst hergestellten Compensation erfolgten. Die hiervon herrührenden Fehler werden durch die abwechselnde Beobachtung auf der einen und anderen Seite (wie bei der doppelten Wägung) eliminirt. Den Inductionswerth der Platte erhält man dann aus der Summe der Gegengewichte und dem durch Interpolation aus den Ausschlägen nach der einen und anderen Seite gefundenen Zwischenwerth.

Wird der erhaltene Inductionswerth durch die Dicke dividirt, so gibt diese Zahl ein relatives Maass für die Leitungsfähigkeit der Platte.

Die erhaltenen Zahlen sind noch auf ein allgemein vergleichbares Maass zurückzuführen. Hierzu wählten wir die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers. Es kam also darauf an, Quecksilber in Form dünner, kreisförmiger Cylinder der Inductionswirkung in gleicher Weise, wie Metallplatten auszusetzen. Nachdem wir dasselbe anfänglich in Hohlcyylinder von Holz, welche auf beiden Seiten durch Glasplatten verschlossen waren, eingefüllt hatten, gingen wir später dazu über, die Gefässe ausschliesslich aus Glas herzustellen.

Zu dem Zwecke liessen wir aus Spiegelglasplatten von passender Dicke kreisförmige Stücke von 70 mm Durchmesser ausschneiden. Auf diese Platten wurden zu beiden Seiten dünnere Spiegelglasplatten mit Canadabalsam festgekittet. Ein schmaler Einschnitt der mittleren Platte bis zum Rande diente als Oeffnung zum Eingiessen von Quecksilber.

Die auf diese Weise hergestellten, kreisförmigen Quecksilberplatten wurden in gleicher Weise, wie die übrigen Metallplatten in die Inductionswage eingeführt.

Bei der Herstellung der Metallplatten, über welche weiter unten noch berichtet werden wird, war es nicht immer gelungen, denselben ganz genau Durchmesser von 70 mm zu geben, wenn auch die Abweichungen höchstens einige Zehntel eines Millimeters betrug. Es kam uns deshalb darauf an, die gefundenen Inductionswerthe der Platten so zu corrigiren, dass sie einem Durchmesser von 70 mm entsprachen.

Zu dem Zwecke wurden einige Versuche mit Platten desselben Materials angestellt, deren Durchmesser theils grösser, theils kleiner als 70 mm waren. Dieselben wurden in der früher beschriebenen Weise in den Differentialinductor gebracht und ihre Inductionswerthe festgestellt. Es wurde eine Reihe mit Blei-, eine zweite mit Zinkplatten angestellt. Die Resultate dieser Versuche sind in Tab. 4 enthalten, in welcher D die Plattendurchmesser, J die Inductionswerthe für 1 mm Plattendicke — also die beobachteten Zahlen, dividirt durch die Dicken in Millimetern — bedeuten.

Tabelle 4.

D	J	J/D^2	D	J	J/D^2
I. Bleiplatten.			II. Zinkplatten.		
65,4	38,7	0,00909	64,7	127,1	0,03036
71,0	47,9	0,00949	69,9	156,0	0,03193
76,7	58,6	0,00996	76,8	202,0	0,03424

Die Zahlen der letzten Columnne zeigen, dass die Inductionswerthe etwas schneller wachsen, als die Quadrate der Durchmesser. Wir haben den Zusammenhang zwischen beiden Grössen durch die Formel:

$$J = A \cdot D^2 \{1 + B D^2\}$$

ausgedrückt und bei beiden Metallen nahezu dieselben Werthe für B gefunden. Hiernach konnten wir eine Tabelle berechnen, mit deren Hülfe leicht die erwähnten Correctionen angebracht werden konnten. Es mag erwähnt werden, dass eine Abweichung des Durchmessers von 0,3 mm eine Correction von 1 Proc. bedingte.

Es erübrigt noch, einen Punkt etwas näher zu besprechen. Bekanntlich nimmt die Leitungsfähigkeit der Metalle mit steigender Temperatur ab; doch ist diese Abnahme für alle Metalle — mit Ausnahme des Quecksilbers — fast genau dieselbe.

Da unsere Bestimmungen der Leitungsfähigkeit in der Weise ausgeführt wurden, dass die Inductionswirkung der zu untersuchenden Metalle durch die entsprechende Wirkung anderer Metalle (Zinn und Zink) compensirt wurde, so musste eine Aenderung der Temperatur hierauf ohne Einfluss sein. Auch konnten wir eine Aenderung der Inductionswerthe nicht constatiren, wenn wir die Versuche bei anderer Temperatur wiederholten. Die erhaltenen Inductionswerthe kommen daher den betreffenden Metallen auch für die Temperatur von 0° zu.

Anders verhält es sich mit den Inductionswerthen der Quecksilberplatten. Alle Untersuchungen über die Abhängigkeit des Leitungsvermögens des Quecksilbers mit der Temperatur geben nahezu übereinstimmend die Formel¹⁾:

$$\lambda = \lambda_0 (1 - 0,001 t),$$

während der entsprechende Coëfficient für andere Metalle bei kleinen Temperaturdifferenzen ungefähr 0,0036 beträgt. Man übersieht, dass der, einer Quecksilbermenge entsprechende Inductionswerth bei 0° kleiner ist, als bei t° , und dass man letzteren erhält, wenn man den bei t° beobachteten Werth mit dem Factor:

$$\frac{1 - 0,0036 t}{1 - 0,001 t}$$

multiplicirt. Die Versuche mit Quecksilber waren von uns bei einer Temperatur von 17° angestellt worden, für welche der betreffende Factor: 0,9552 beträgt.

5. Die von uns untersuchten Metalle sind:

Antimon, Blei, Zinn, Cadmium, Zink, Wismuth, Magnesium, Aluminium, Kupfer. Von diesen sind die fünf ersten Metalle von uns als chemisch rein aus der Fabrik von Dr. Schuchardt in Görlitz bezogen worden. Von Wismuth

1) Wiedemann, Electricität 1. p. 528.

fanden wir in dem hiesigen Institut eine grössere Quantität reinen Metalles vor. Aus diesen sechs Metallen liessen wir in Sandformen Platten von 70 mm Durchmesser und in verschiedenen Dicken giessen. Die Oberflächen derselben wurden durch vorsichtiges Abreiben mit feinem Smirgelpapier gereinigt.

Nachdem die Versuche, in gleicher Weise Platten aus reinem Kupfer herzustellen, gescheitert waren, da dieselben sich stets als porös erwiesen, benutzten wir dünnes Kupferblech, welches wir, ebenso wie auch das Quecksilber, aus derselben Fabrik als rein bezogen. Das Aluminium und Magnesium war käufliches Blech.¹⁾

Für jede Platte wurde bestimmt:

- a) der Durchmesser mit Hülfe eines Kathetometers, wobei stets drei verschiedene Messungen unter Neigungen von je 120° gemacht wurden,
- b) die Gewichte,
- c) die specifischen Gewichte.

Aus diesen drei Messungen wurden die Dicken berechnet. Dieselben wurden ferner mit Hülfe eines Palmermaasses an vier verschiedenen Stellen in der Nähe der Peripherie bestimmt. Dabei ergaben sich zum Theil nicht unerhebliche Abweichungen von der berechneten Dicke. Die Mittelwerthe stimmten mit derselben aber stets überein. Wir haben die berechnete Dicke bei der Bestimmung der Leitungsfähigkeit zu Grunde gelegt. Die Durchmesser der Glashohlräume für das Quecksilber wurden ebenfalls mit dem Kathetometer gemessen. Aus dem Gewicht des eingefüllten Quecksilbers konnte dann die Dicke der Quecksilberschicht berechnet werden.

Die electriche Untersuchung jeder einzelnen Platte wurde zweimal ausgeführt. Die Resultate unserer Versuche

1) Die von uns benutzten Platten von Kupfer, Magnesium und Aluminium wurden in dem chemischen Laboratorium unter der Leitung des Hrn. Professors Schwanert untersucht. Es erwies sich das Magnesium als chemisch rein, während das Kupfer etwa 1 Proc., das Aluminium 2 Proc. fremde Beimengungen enthielt.

sind in der folgenden Tabelle enthalten. Die einzelnen Platten eines jeden Metalls haben wir durch die Buchstaben *A*, *B*, *C* unterschieden. Mit σ und δ haben wir die specifischen Gewichte und die Dicken in Millimetern bezeichnet. Unter J_1 und J_2 sind die beobachteten Inductionswerthe, dividirt durch die Dicken, zu verstehen. An denselben wurde bereits, wenn es nöthig war, die kleine, oben erwähnte Correction für die Abweichungen von dem Durchmesser von 70 mm angebracht. J_m ist das Mittel dieser beiden Zahlen und λ die aus demselben berechnete Leitungsfähigkeit des Metalls für 0°, bezogen auf Quecksilber von 0° als Einheit.

Tabelle V.

	σ	δ	J_1	J_2	J_m	λ
1. Wismuth.						
<i>A</i>	9,836	0,910	8,06	7,98	8,02	0,824
<i>B</i>	9,815	1,455	7,99	8,05	8,02	0,824
<i>C</i>	9,812	2,079	7,91	7,91	7,91	0,813
2. Antimon.						
<i>A</i>	6,712	1,466	23,82	23,88	23,85	2,451
<i>B</i>	6,713	1,517	23,76	23,76	23,76	2,442
<i>C</i>	6,714	1,234	24,16	24,16	24,16	2,483
3. Blei.						
<i>A</i>	11,290	1,162	44,99	46,13	45,56	4,688
<i>B</i>	11,265	1,477	45,41	45,63	45,52	4,679
<i>C</i>	11,259	1,985	45,88	45,60	45,74	4,701
4. Zinn.						
<i>A</i>	7,321	0,835	88,43	87,59	88,01	9,046
<i>B</i>	7,312	1,265	87,83	88,15	87,99	9,044
5. Cadmium.						
<i>A</i>	8,668	0,960	135,0	134,4	134,7	13,85
<i>B</i>	8,670	1,495	133,3	133,1	133,2	13,69
6. Zink.						
<i>A</i>	7,188	1,071	155,9	155,3	155,6	15,99
<i>B</i>	7,179	1,640	154,0	155,0	154,5	15,88
7. Magnesium.						
<i>A</i>	1,740	0,959	185,4	185,3	185,35	19,05
<i>B</i>	1,740	0,912	183,3	183,1	183,2	18,83
8. Aluminium.						
<i>A</i>	2,744	0,418	290,0	289,7	289,85	29,78
<i>B</i>	2,742	0,422	298,2	298,5	298,35	30,57

	σ	δ	J_1	J_2	J_m	λ
9. Kupfer.						
A	8,93	0,055	533,8	—	—	54,87
B	"	"	534,7	—	—	54,96
C	"	"	532,9	—	—	54,77
10. Quecksilber.						
A	13,555	4,647	10,18	—	—	—
B	"	6,659	10,19	—	—	—

Bei Durchmusterung dieser Tabelle übersieht man, dass die Inductionswerthe und die Leitungsfähigkeiten für verschiedene Platten desselben Metalls gut übereinstimmen. Am wenigsten ist dies beim Aluminium der Fall, obgleich bei demselben die beiden Platten nahezu gleiche Dicke haben und aus demselben Stück Metallblech geschnitten worden sind.

Für das Quecksilber haben wir mehrere Versuchsreihen mit gleichen Resultaten angestellt. Zur definitiven Berechnung haben wir die letzte, oben mitgetheilte Reihe benutzt, vor welcher die Glasgefäße nochmals gründlich gereinigt und mit reinem Quecksilber gefüllt worden waren.

Wie früher bemerkt, ist die Uebereinstimmung der Inductionswerthe bei Platten verschiedener Dicke eine wichtige Bestätigung für die Anwendbarkeit unserer Untersuchungsmethode. Dieselbe lässt sich aber noch auf eine andere Weise prüfen. Ebenso wie man die Inductionswerthe einzelner Platten bestimmen kann, kann man auch die betreffenden Grössen für die Combination mehrerer Platten messen. Es muss dann die Summe der Einzelwerthe mit dem Werth der Combination übereinstimmen. In der folgenden Tabelle sind einige der hierbei erhaltenen Resultate angegeben, wobei „berechnet“ die Summe der Einzelwerthe bedeutet:

Tabelle 6.

Platten	Beob.	Berechn.	Diff.
Wismuth A, B, C . . .	35,18	35,58	—0,4
Antimon A, B, C . . .	101,9	101,8	+0,1
Blei A, B, C . . .	209,4	208,4	+1,0

Platten	Beob.	Berechn.	Diff.
Cadmium I. <i>A, B</i> . . .	329,7	329,3	+0,4
Cadmium II. <i>A, B</i> . . .	328,2	328,9	-0,7
Zinn <i>A, B</i> . . .	185,7	186,2	-0,5
Zink <i>A, B</i> . . .	416,9	417,4	-0,5

Bei diesen Versuchen ist indess ein Umstand zu beobachten. Die Inductionswirkung einer Platte wird durch ihre Stellung zwischen den Rollen etwas beeinflusst. Bei unserer Anordnung ist dieselbe am kleinsten, wenn die Platte sich in der Mitte befindet. Sobald daher eine grössere Zahl von Platten zwischen die Rollen gestellt wird, so üben die seitlich stehenden Platten einen etwas grösseren Einfluss aus, als in der Mitte. Dies kann natürlich ebenso gut von den untersuchten Platten, als von den compensirenden Platten gelten, sodass dickere und gut leitende Platten, welche eine grössere Zahl Compensationsplatten erfordern, infolge der seitlichen Stellung der letzteren einen etwas zu kleinen Inductionswerth erhalten. Es ist daher nothwendig, bei der von uns benutzten Methode gut leitende Platten möglichst dünn zu benutzen.

6. Aus den für jedes Metall gefundenen Werthen der Leitungsfähigkeit haben wir die Mittel genommen und dieselben in der folgenden Tabelle 7 mit den bisher von anderen Physikern gefundenen Zahlen zusammengestellt. Wir haben dabei nur solche Werthe der Leitungsfähigkeit benutzt, bei denen die chemische Reinheit der Metalle ausdrücklich durch die Verfasser hervorgehoben worden ist. Die Anzahl der hier heranzuziehenden Bestimmungen ist keine grosse. Wir haben benutzt:

1. Die Beobachtungen von A. Matthiessen und M. v. Bose.¹⁾ Dieselben sind an Drähten angestellt und durch die Angaben, dass Silber = 100, und Quecksilber = 1,656, auf letzteres reducirt.

2. Die Untersuchungen von Bénéoit²⁾, bei denen eben-

1) A. Matthiessen u. M. v. Bose, Pogg. Ann. 115. p. 393. 1862.

2) Bénéoit, Compt. rend. 76. p. 342. 1873.

falls Drähte benutzt wurden, und auch eine Angabe über die Leitungsfähigkeit von Quecksilber sich findet.

3. Die Zahlen von H. F. Weber.¹⁾ Dieselben wurden durch Beobachtung der dämpfenden Wirkung von massiven Metallringen auf eine schwingende Magnetnadel gewonnen. Sie sind mit unseren Versuchen die einzigen, bei denen die Leitungsfähigkeit reiner Metalle aus Strömungen in körperlichen Leitern bestimmt wurde. Die Reduction auf Quecksilber von 0° erfolgte nach Angabe des Verfassers, nach welcher der Werth der Leitungsfähigkeit desselben $1,045 \cdot 10^{-5}$ nach absolutem Maass beträgt.

Die Zusätze (*h*) und (*w*) bei den beiden ersten Reihen bedeuten hart und weich.

Tabelle 7.

Leitungsfähigkeit von Metallen bei 0°, bezogen auf Quecksilber von 0° als Einheit.

	A. Matthies- sen, M. v. Bose	Bénoit	H. F. Weber	A. Oberbeck, J. Bergmann
Kupfer	60,36 (<i>h</i>)	55,86 (<i>w</i>)	—	54,87
Aluminium	—	30,86 (<i>w</i>)	—	30,17
Magnesium	—	22,57 (<i>h</i>)	—	18,94
Zink	17,52	{ 16,92 (<i>w</i>) 16,10 (<i>h</i>) }	16,65	15,93
Cadmium	14,82	13,96 (<i>h</i>)	13,95	13,77
Zinn	7,56	8,237	9,876	9,045
Blei	5,02	4,819	5,111	4,688
Antimon	2,79	—	—	2,459
Wismuth	0,75	—	0,8004	0,8205

Die Zahlen für die einzelnen Metalle weichen zum Theil noch recht weit voneinander ab. Beim Zinn beträgt der Unterschied der grössten und kleinsten Zahl ungefähr 25 Proc.

Besser stimmen die Werthe für Cadmium, Blei und Zink. Ein charakteristischer Unterschied der beiden ersten Reihen (Metalle als Drähte) und der beiden letzten (die Metalle als körperliche Leiter) tritt auch nicht hervor. Vielmehr stimmen unsere eigenen Versuche in einer ganzen Reihe von

1) H. F. Weber, Berl. Monatsber. 1880. p. 476.

Fällen mit denjenigen von Bénéoit gut überein. Bei dem bisherigen Stand unserer Untersuchungen können wir daher nur Grenzen angeben, zwischen denen die Leitungsfähigkeit der reinen Metalle liegt, Grenzen, die zum Theil enger, zum Theil weiter sind.

6. Da unsere Methode gestattet, die Leitungsfähigkeit der Metalle schnell und sicher zu bestimmen, wenn man dieselben in Form dünner Platten sich verschaffen kann, so haben wir gelegentlich noch eine ganze Anzahl von Metallblechen untersucht. So fanden wir für gewöhnliches Zinkblech die Zahl 13,2, für Neusilber 6,95, für Messing 13,9; diese Werthe gelten für eine Temperatur von 16 bis 17° und sind bezogen auf Quecksilber von gleicher Temperatur als Einheit. Besonders fruchtbar dürfte ferner die Methode für Legirungen sein. So haben wir für zwei Platten von Woodschem Metall die Leitungsfähigkeiten zu 2,23 und 2,25 gefunden.

Wir haben endlich noch eine kreisförmige, sehr dünne Platinplatte galvanoplastisch mit Kupfer bedeckt und den Inductionswerth der unbedeckten und der bedeckten Platte bestimmt. Die Differenz gibt die Inductionswirkung der galvanoplastischen Kupferschicht. Die Leitungsfähigkeit derselben scheint wesentlich abhängig von der Natur der Lösung, aus welcher der Niederschlag erfolgt, und von der Stromdichtigkeit.

Selbstverständlich kann unsere Methode nicht angewandt werden, wenn es sich um Eisen oder andere, stark magnetisirbare Metalle handelt, während der Diamagnetismus oder schwache Magnetismus der meisten Metalle nur einen verschwindend kleinen Einfluss ausüben kann. Vergleicht man die Ablenkungen, welche eine magnetisch nicht polarisirbare Platte und eine Eisenplatte an derselben Stelle der Inductionswege hervorbringen, so findet man zunächst, dass dieselben verschiedenes Vorzeichen haben. So wurden bei einem Versuche zuerst zwei Kupferplatten von 0,6 mm Dicke zwischen das eine Rollenpaar gebracht. Dieselben bewirkten eine Ablenkung von + 374 Scalentheilen. Wurde dagegen

an denselben Ort eine Eisenplatte von 0,43 mm Dicke gestellt, so erhielten wir eine Ablenkung von -593 , bei einer Platte von 0,64 mm eine solche von -631 Scalentheilen. Wurden neben die letzte Platte die beiden Kupferplatten gestellt, so ging die Ablenkung auf -351 zurück. Doch gelang es nicht, durch weitere Hinzufügung von Kupferplatten die Ablenkung auf Null zu bringen.

Diese Erscheinungen erklären sich daraus, dass die Eisenplatte eine Doppelwirkung ausübt: eine directe Verstärkung der Induction und eine ähnliche Wirkung, wie die übrigen Platten. Eine eingehendere Erklärung dieser Erscheinung ist in der nachfolgenden Abhandlung „Zur Theorie der Inductions Wage“ gegeben.

Greifswald, den 15. Mai 1887.

V. *Zur Theorie der Inductions Wage;* *von A. Oberbeck.*

1. In vorstehender Abhandlung wurde vom Verfasser im Verein mit J. Bergmann eine Methode beschrieben, die Leitungsfähigkeit von Metallen für Electricität mit Hülfe der „Inductions Wage“ zu bestimmen. Bei derselben wird bekanntlich durch eine von veränderlichen Strömen durchflossene Drahtrolle in einer nahen Metallmasse ein System von Inductionsströmen erregt. Diese induciren ihrerseits in einer zweiten Rolle Ströme, welche bei der oben angeführten Untersuchung theils direct mit Hülfe eines Electrodynamometers beobachtet, theils durch die Inductionswirkung anderer Metallmassen, welche sich in ähnlicher Weise in dem Zwischenraume eines Rollenpaares befanden, compensirt wurden.

Eine eingehendere theoretische Behandlung dieses Vorgangs dürfte aus mehreren Gründen nicht überflüssig sein.

Zwar wurde, im Anschluss an die erste Beschreibung der Inductionswage von Hughes, eine Theorie derselben von O. J. Lodge¹⁾ gegeben. Derselbe setzt aber an Stelle des Stromsystems in einem körperlichen Leiter einen einzelnen Kreisstrom. Eine solche Annahme ist indess bei den meisten Versuchen nicht mehr zutreffend.

Ferner handelt es sich in den angeführten Versuchen nicht um die Bedingungen, unter welchen ein Telephon schweigt, sondern um die Berechnung der Ablenkungen eines Electrodynamometers, welche (vgl. die Tabellen 1, 2, 3) bei Einschaltung einer Drahtrolle mit veränderlichem Widerstand und eines Systems von mehreren kreisförmigen Metallplatten einen so eigenthümlichen Verlauf zeigen, dass sie einer näheren Erklärung bedürfen.

Endlich beruht die dort beschriebene Methode, obgleich durch directe Versuche auf ihre Zuverlässigkeit geprüft, auf Erwägungen, welche der theoretischen Untersuchung dieser Erscheinung ihre Entstehung verdanken.

Demgemäss sollen hier die Umstände näher untersucht werden, von denen die Ablenkung des Electrodynamometers abhängt, wenn in den Differentialinductor eine in sich geschlossene Drahtrolle oder aber Metallmassen eingeführt werden. Von letzteren habe ich als besondere Fälle kreisförmige Platten und Kugeln behandelt.

2. Wenn die Oeffnung und Schliessung des primären Kreises schnell und gleichmässig erfolgt, so kann man die in einem secundären Kreise inducirte electromotorische Kraft als eine periodische ansehen. Bezeichnet man die Anzahl der Unterbrechungen in einer Secunde mit n , so ist dieselbe:

$$a \cdot \cos(n\pi t) + b \cdot \sin(n\pi t),$$

oder gleich einer Summe ähnlicher Ausdrücke, welche Glieder enthält mit $\cos(2n\pi t)$, $\cos(3n\pi t)$ etc. Da diese Erweiterung keine Schwierigkeit macht, so will ich mich hier auf das erste Glied beschränken.

Wirkt diese electromotorische Kraft in einem secun-

1) O. J. Lodge, Phil. Mag. (5) 9. p. 123. 1880.

dären Kreis, dessen Widerstand w , dessen Inductionscoefficient p ist, so gilt für die Stromintensität i die Gleichung:

$$(1) \quad wi + p \frac{di}{dt} = a \cos(n\pi t) + b \sin(n\pi t).$$

Setzt man zur Abkürzung $n\pi = m$, so ist die Lösung:

$$(2) \quad \begin{cases} i = A \cos(mt) + B \sin(mt), \\ \text{wo: } A = \frac{aw - mpb}{w^2 + m^2 p^2}, \quad B = \frac{ap + bw}{w^2 + m^2 p^2}. \end{cases}$$

Ist in einen solchen Stromkreis ein Telephon eingeschaltet, so kann dasselbe nur schweigen, wenn gleichzeitig:

$$A = B = 0.$$

Bei der zu Anfang citirten Untersuchung wurden durch denselben primären Strom in zwei secundären Kreisen Ströme inducirt. Die inducirten electromotorischen Kräfte haben für beide Kreise gleiche Schwingungszahl, aber verschiedene Stärke und auch, da bei dem einen Inductionsvorgang ein starker Eisenkern mitwirkte, verschiedene Phasen. Man erhält die Gleichungen für die beiden Ströme aus (2), wenn man den dort vorkommenden Grössen (mit Ausnahme von m) die Indices 1 und 2 hinzufügt. Treten diese beiden Ströme an einem Electrodynamometer in Wechselwirkung, so ist die Ablenkung desselben dem Ausdruck:

$$A_1 A_2 + B_1 B_2$$

proportional.

Setzt man für A_1, A_2 u. s. w. die oben gefundenen Werthe ein und bezeichnet die gesuchte Ablenkung des Electrodynamometers mit α , so gilt für dieselbe die Gleichung:

$$(3) \quad \alpha = \frac{(w_1 w_2 + m^2 p_1 p_2)(a_1 a_2 + b_1 b_2) + m(w_1 p_2 - p_1 w_2)(b_1 a_2 - a_1 b_2)}{(w_1^2 + m^2 p_1^2)(w_2^2 + m^2 p_2^2)}.$$

Von diesen beiden Stromkreisen sei der erste derjenige, in welchem die Inductionsströme compensirt, und in welchen das Telephon, wenn man dieses Instrument anwendet, eingeführt wird. Der zweite Stromkreis dient, wie früher auseinandergesetzt, nur zur Herstellung einer möglichst grossen Empfindlichkeit. Ordnet man den oben stehenden Ausdruck nach den Grössen a_1 und b_1 und setzt zur Abkürzung:

$$C = \frac{a_2(w_1 w_2 + m^2 p_1 p_2) - b_2 m(w_1 p_2 - p_1 w_2)}{(w_1^2 + m^2 p_1^2)(w_2^2 + m^2 p_2^2)},$$

$$D = \frac{b_2(w_1 w_2 + m^2 p_1 p_2) + a_2 m(w_1 p_2 - p_1 w_2)}{(w_1^2 + m^2 p_1^2)(w_2^2 + m^2 p_2^2)},$$

so ist:

$$(4) \quad \alpha = a_1 C + b_1 D.$$

Die Ablenkung des Electrodynamometers hängt demnach von der Summe zweier Glieder ab. In denselben sind die Grössen C und D als unveränderlich oder doch nur als Functionen der Schwingungszahl anzusehen, während a_1 und b_1 von der Wechselwirkung der Rollen des Differentialinductors und von den zwischen dieselben gebrachten Leitern abhängen.

Bei den Versuchen mit der Inductionswage wird zuerst die Wirkung des primären Kreises auf den secundären durch Regulirung der beiden Rollenpaare vollständig wieder aufgehoben, sodass: $a_1 = b_1 = 0$ ist.

Wird dann durch Einführung leitender Körper in den Zwischenraum des einen Paares ein neues System von Inductionsströmen erregt, so hängt von diesem allein die Ablenkung ab.

Ich will zunächst den einfachsten Fall betrachten, wo eine flache Drahtrolle hierzu benutzt wird. Widerstand, Inductionscoëfficient und Stromstärke derselben seien: W , P , J . Die von Seiten des primären Stromkreises inducirte, electromotorische Kraft sei:

$$A \cos(mt).$$

Dann dient zur Berechnung von J die Gleichung:

$$WJ + P \frac{dJ}{dt} = A \cos(mt).$$

Hieraus folgt:

$$J = \frac{A(W \cos(mt) + mP \sin(mt))}{W^2 + m^2 P^2}.$$

Bezeichnet man den Inductionscoëfficienten dieser Rolle auf die nahestehende Rolle des secundären Kreises mit α so ist die in demselben inducirte electromotorische Kraft:

$$- \alpha \frac{dJ}{dt},$$

wenn von der Rückwirkung dieses (tertiären) Stromes auf den secundären abgesehen wird.

Hiernach erhalten die Grössen a_1 und b_1 die Werthe:

$$a_1 = -\frac{q A m^2 P}{W^2 + m^2 P^2}, \quad b_1 = +\frac{q A m W}{W^2 + m^2 P^2}.$$

Für die Ablenkung am Electrodynamometer erhält man den Ausdruck:

$$(5) \quad \alpha = -\frac{q A m}{W^2 + m^2 P^2} \{m P C - W D\}.$$

Ist P klein und W verhältnissmässig gross, so kann $m^2 P^2$ im Vergleich zu W^2 vernachlässigt werden, und man erhält:

$$\alpha = q A m \left\{ \frac{D}{W} - \frac{m P C}{W^2} \right\}.$$

Die Ablenkung wird also bei sehr grossen Widerständen denselben umgekehrt proportional; bei kleineren übt das zweite, negative Glied einen grösseren Einfluss aus. Für einen gewissen Widerstand ist die Ablenkung am grössten; sie kann für kleine Widerstände Null werden und das Vorzeichen wechseln.

Die in Tab. 1 der vorangehenden Abhandlung¹⁾ mitgetheilten Beobachtungsreihen finden hierdurch ihre Erklärung. Das erwähnte Maximum findet sich noch bei der ersten Reihe. Das Herabsinken der Ablenkung auf Null und der Wechsel des Zeichens kommt nicht vor, da die kleinen Widerstandswerthe, um die es sich dabei handelt, experimentell nicht hergestellt werden konnten.

3. Bei der Anwendung der Inductionswage auf körperliche Leiter handelt es sich um die Berechnung der Stromsysteme, welche in denselben durch die Veränderungen des electromagnetischen Feldes zwischen den beiden Rollen hervorgerufen werden, und um die inducirende Wirkung dieser Ströme auf die zweite Rolle.

Ich stelle zunächst die allgemeinen, hierbei in Betracht kommenden Gleichungen zusammen. Dabei mag von vornherein eine Vereinfachung eingeführt werden, welche der gewöhnlich benutzten Versuchsanordnung entspricht. Es sollen nämlich die in den Leitern erregten Inductionsströme

1) p. 797.

so verlaufen, dass eine Ladung der Leiter an ihren freien Oberflächen mit ruhender Electricität nicht eintritt. Mit anderen Worten: die Inductionsströme sollen stets in geschlossenen Bahnen fließen. Diese Bedingung wird erfüllt, wenn das electromagnetische Kraftfeld symmetrisch in Bezug auf eine Axe ist, und die Leiter Rotationskörper sind, deren Rotationsaxe mit der Symmetrieaxe des Kraftfeldes zusammenfällt. Das magnetische Kraftfeld rühre her von magnetischen Massen (oder electricischen Strömen), deren Potential P_0 sein möge. Bildet man dann die Functionen U_0, V_0, W_0 , welche den Bedingungen:

$$(6) \left\{ \begin{array}{l} -\frac{\partial P_0}{\partial x} = \frac{\partial V_0}{\partial z} - \frac{\partial W_0}{\partial y}, \quad -\frac{\partial P_0}{\partial y} = \frac{\partial W_0}{\partial x} - \frac{\partial U_0}{\partial z}, \\ \quad -\frac{\partial P_0}{\partial z} = \frac{\partial U_0}{\partial y} - \frac{\partial V_0}{\partial x} \end{array} \right.$$

genügen sollen, so sind die Componenten der inducirten electromotorischen Kraft, welche von den Veränderungen des Magnetfeldes herrühren, im Punkt x, y, z :

$$-\frac{\partial U_0}{\partial t}, \quad -\frac{\partial V_0}{\partial t}, \quad -\frac{\partial W_0}{\partial t}.$$

Gehört der betreffende Punkt einem Leiter an, so wird hierdurch eine Strömung inducirt, deren Componenten u, v, w sein mögen. Bildet man mit ihrer Hülfe die Potentiale:

$$U = \iiint \frac{u' dx' dy' dz'}{r},$$

und die entsprechenden Functionen V, W , wobei die Integration über den ganzen leitenden Körper auszudehnen ist, so liefern dieselben:

a) für das Innere des Leiters die weiteren Componenten der electromotorischen Kraft nach den drei Axen:

$$-\frac{\partial U}{\partial t}, \quad -\frac{\partial V}{\partial t}, \quad -\frac{\partial W}{\partial t}.$$

b) für Punkte ausserhalb desselben die Veränderungen des Magnetfeldes, da zu der Function P_0 jetzt eine weitere Function P hinzutritt, welche aus dem Gleichungssystem:

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} -\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial V}{\partial z} - \frac{\partial W}{\partial y}, \quad -\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial W}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial z}, \\ -\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\partial U}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial x} \end{array} \right.$$

zu berechnen ist.

Bezeichnet λ die Leitungsfähigkeit, so bestehen für den Leiter die Gleichungen:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} u = -\lambda \left\{ \frac{\partial U_0}{\partial t} + \frac{\partial U}{\partial t} \right\}, \quad v = -\lambda \left\{ \frac{\partial V_0}{\partial t} + \frac{\partial V}{\partial t} \right\}, \\ w = -\lambda \left\{ \frac{\partial W_0}{\partial t} + \frac{\partial W}{\partial t} \right\}, \end{array} \right.$$

wobei vorausgesetzt wird, dass das Medium magnetisch nicht polarisierbar ist.

Berücksichtigt man die Definition von U , als Potential, so ist weiter: $\Delta U = -4\pi u$, oder:

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta U = 4\pi\lambda \left\{ \frac{\partial U_0}{\partial t} + \frac{\partial U}{\partial t} \right\}, \quad \Delta V = 4\pi\lambda \left\{ \frac{\partial V_0}{\partial t} + \frac{\partial V}{\partial t} \right\}, \\ \Delta W = 4\pi\lambda \left\{ \frac{\partial W_0}{\partial t} + \frac{\partial W}{\partial t} \right\}, \end{array} \right.$$

welche Gleichungen für das Innere des Leiters gelten, während ausserhalb:

$$(10) \quad \Delta U = \Delta V = \Delta W = 0.$$

An der Grenze der Leiter müssen diese Functionen die gewöhnlichen Continuitätsbedingungen der Potentiale erfüllen.

Hiernach kann die electromagnetische Wirkung der Inductionsströme in leitenden Körpern berechnet werden, ohne dass man die Stromcomponenten selbst zu kennen braucht.

4. Es soll jetzt zuerst der Fall behandelt werden, dass der Leiter aus einer dünnen, kreisförmigen Platte besteht¹⁾, deren Mittelpunkt auf der z -Axe liegt. Zu beiden Seiten der Platte, derselben parallel, sind zwei Drahtkreise aufgestellt, deren Mittelpunkte ebenfalls auf die z -Axe fallen. Von diesen enthält der erste mit dem Radius a den veränderlichen, inducirenden Strom i , während in dem anderen Kreis

1) Ueber die Induction in leitenden Flächen vgl. Cl. Maxwell, *Electricität und Magnetismus*; deutsch von B. Weinstein, 2. p. 340. 1883. Die dort angedeuteten Rechnungen sind nur für unendlich grosse Platten und für bewegte Magnetpole ausgeführt.

mit dem Radius b theils direct, theils durch Vermittelung der leitenden Platte electromotorische Kräfte inducirt werden.

Der beschriebenen Anordnung entsprechend verlaufen die in der Platte selbst inducirten Ströme in concentrischen Kreisen. Die Stromintensität ω (pro Flächeneinheit) in einem derselben ist nur eine Function des Abstandes ρ der Strombahn vom Mittelpunkt. Bezeichnet man dieselbe mit $\psi(\rho)$, so sind die Stromcomponenten für den Punkt x, y, z der Platte:

$$(11) \quad \begin{cases} u = \psi(\rho) \cdot \frac{y}{\rho}, & v = -\psi(\rho) \frac{x}{\rho}, & w = 0, & \text{oder:} \\ u = \frac{\partial \varphi}{\partial y}, & v = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}, & w = 0, \\ \text{wenn: } d\varphi = \psi(\rho) d\rho. \end{cases}$$

Setzt man in gleicher Weise für Punkte der Platte:

$$\begin{aligned} U_0 &= \frac{\partial f_0}{\partial y}, & V_0 &= -\frac{\partial f_0}{\partial x}, & W_0 &= 0, \\ U &= \frac{\partial f}{\partial y}, & V &= -\frac{\partial f}{\partial x}, & W &= 0, \end{aligned}$$

so ist nach den Gleichungen (8):

$$(12) \quad \varphi = -\lambda \left\{ \frac{\partial f_0}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial t} \right\} + F(z).$$

Die hier hinzugefügte $F(z)$ ist als Integrationsconstante in Bezug auf x und y anzusehen.

Das electromagnetische Potential der Platte lässt sich mit Hülfe der Stromfunction φ in der folgenden Weise berechnen. Im Punkt A der Platte sei:

$$\omega = \psi(\sigma),$$

wenn mit σ die Entfernung des Punktes A vom Mittelpunkt bezeichnet wird. In der durch A gehenden Kreisbahn ist dann die Gesamtintensität:

$$J = \psi(\sigma) \cdot \delta \cdot d\sigma,$$

wenn δ die Dicke der Platte bedeutet.

Das Potential dieses Kreisstromes erhält man, wenn man die Kreisfläche mit dem Radius σ mit einer Doppelbelegung von der Dichtigkeit J versieht.

Ein anderer Punkt B der Platte in der Entfernung ρ vom Mittelpunkt, wo $\rho < \sigma$ angenommen ist, erhält daher

von dem Kreisstrom in A die Belegung J . Folglich ist die Belegung, welche von allen übrigen Kreisströmen σ herrührt:

$$\Sigma J = \Sigma \psi(\sigma) \cdot \delta \cdot d\sigma,$$

welche Summen von $\sigma = \rho$, bis $\sigma = R$ zu nehmen ist, wenn der Radius der Platte R ist.

Mit Rücksicht auf Gl. (11) ist daher die Dichtigkeit in B :

$$\{\varphi(R) - \varphi(\rho)\} \delta.$$

Bezeichnet man die Entfernung des Oberflächenelementes B von einem Punkt x_1, y_1, z_1 , ausserhalb der Platte mit r , so ist das electromagnetische Potential derselben:

$$(13) \quad P = - \frac{\partial}{\partial z_1} \int \frac{d\sigma}{r} \{\varphi(R) - \varphi(\rho)\} \delta.$$

Um die in dem zweiten Kreisstrom inducirte, electromotorische Kraft zu finden, hat man den Ausdruck:

$$(14) \quad E = \frac{\partial}{\partial t} \int \frac{\partial P}{\partial z_1} d\sigma$$

zu bilden, in welchem die Integration über die Fläche dieses Kreises zu erstrecken ist.

Den Ausgangspunkt der ganzen Rechnung bildet die Bestimmung der Function f_0 . Dieselbe erhält man aus dem Potential des inducirenden Kreises, welches früher mit P_0 bezeichnet wurde. Dasselbe ist bekanntlich:

$$P_0 = - \frac{\partial K}{\partial z},$$

wenn K das Potential der ersten Kreisfläche, mit Masse von der Dichtigkeit i belegt, bedeutet. Nach den Gleichungen (6) ist dann:

$$(15) \quad f_0 = - K,$$

wobei von der Hinzufügung einer Constanten abgesehen werden kann.

Zum Verständniss der Vorgänge bei der Inductionswage schien es mir hinreichend, diese Gleichungen auf zwei einfache Beispiele anzuwenden und auch bei diesen die Rechnung nur für die Glieder erster Ordnung — also mit Vernachlässigung der Inductionsströme in der Platte — durchzuführen. Es sollen daher die folgenden Annahmen gemacht werden:

a) die beiden Kreisströme haben Radien, welche klein sind im Vergleich zu ihren Entfernungen von der Platte,

b) der Radius der Platte sei klein im Vergleich zu den Radien der Kreisströme und zu den Entfernungen derselben.

a) Bei der ersten Annahme kann man setzen:

$$-K = f_0 = -\frac{\pi a^2 i}{r},$$

wo r die Entfernung des ersten Kreismittelpunktes, der gleichzeitig Anfangspunkt eines rechtwinkligen Coordinatensystems sein mag, von einem Punkt xyz der Platte bedeutet.

Dann ist:

$$\varphi = -\lambda \frac{\partial f_0}{\partial t} + F(z) = + \frac{\lambda \pi a^2}{\sqrt{q^2 + z^2}} \frac{di}{dt} + F(z).$$

Das electromagnetische Potential der Platte kann daher als herrührend von der Doppelbelegung:

$$\lambda \cdot \delta \cdot \pi a^2 \frac{di}{dt} \left\{ \frac{1}{\sqrt{R^2 + z^2}} - \frac{1}{\sqrt{q^2 + z^2}} \right\}$$

angesehen werden.

Da der Radius des zweiten Kreisstroms klein sein soll, so braucht die Function P nur für Punkte der z -Axe berechnet zu werden. Für diese erhält man, wenn man sich jetzt den Anfangspunkt in den Plattenmittelpunkt verlegt denkt und die Entfernung desselben vom Mittelpunkt des zweiten Kreises mit z_1 bezeichnet:

$$P = 2 \pi \lambda \delta \cdot \pi a^2 \frac{di}{dt} \cdot \frac{\partial}{\partial z_1} \left[\log \left\{ \sqrt{R^2 + z^2} + \sqrt{R^2 + z_1^2} \right\} - \log(z + z_1) - \frac{\sqrt{R^2 + z_1^2} - z_1}{\sqrt{R^2 + z^2}} \right].$$

Nach Gl. (14) ist dann die in dem zweiten Kreise inducirte electromotorische Kraft:

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} &E = 2 \pi \lambda \delta \cdot \pi a^2 \cdot \\ &\cdot \pi b^2 \frac{d^2 i}{dt^2} \left\{ \frac{1}{(z + z_1)^2} - \frac{R^2 + \sqrt{R^2 + z^2} \sqrt{R^2 + z_1^2}}{\sqrt{R^2 + z^2} \sqrt{R^2 + z_1^2} (\sqrt{R^2 + z^2} + \sqrt{R^2 + z_1^2})^2} \right\} \end{aligned} \right\}.$$

Steht die Platte in der Mitte zwischen den beiden Kreisströmen, ist also $z = z_1$, so ist:

$$E = \frac{\pi \delta \cdot \pi a^2 \cdot \pi b^2 \cdot \pi R^4 \frac{d^2 i}{dt^2}}{2 z^2 (R^2 + z^2)^2}.$$

Lässt man den Radius der Platte unendlich gross werden, so ist:

$$E = \frac{2\pi\lambda\delta\pi a^2\pi b^2}{(z+z_1)^3} \frac{d^2i}{dt^2}.$$

b) Bei der zweiten Annahme braucht das Potential des ersten Kreisstromes nur für Punkte in der Nähe der z -Axe bekannt zu sein. Man kann dasselbe nach der allgemeinen Formel:

$$Q = Q_0 - \frac{\rho^2}{2^3} \frac{d^2Q_0}{dz^2} + \dots$$

entwickeln, welche für jede Function von ρ und z gilt, die der partiellen Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 Q}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial Q}{\partial \rho} = 0$$

genügt. Beschränken wir uns auf die beiden ersten Glieder der Reihe, so ist:

$$K = -f_0 = 2\pi i \left[\sqrt{a^2 + z^2} - z - \frac{\rho^2}{4} \frac{a^2}{(a^2 + z^2)^{3/2}} \right].$$

Ferner: $\varphi(R) - \varphi(\rho) = \frac{\pi\lambda}{2} \frac{di}{dt} \frac{a^2}{(a^2 + z^2)^{3/2}} (\rho^2 - R^2).$

Ist der Radius der Metallplatte klein im Vergleich zu der Entfernung derselben von dem zweiten Kreisstrom, so kann man sich die ganze Belegung im Mittelpunkt angehäuft denken. Dieselbe ist:

$$- \frac{\lambda\delta\pi a^2}{(a^2 + z^2)^{3/2}} \frac{\pi R^4}{4} \frac{d^2i}{dt^2}.$$

Bezeichnet man die Entfernung eines Flächenelementes des zweiten Kreisstromes von dem Plattencentrum, in welches jetzt wieder der Coordinatenanfangspunkt verlegt werden mag, mit:

$$r_1^2 = \rho_1^2 + z_1^2,$$

so ist:
$$P = \frac{\lambda\delta\pi a^2}{(a^2 + z^2)^{3/2}} \frac{\pi R^4}{4} \frac{di}{dt} \frac{\partial}{\partial z_1},$$

und die ganze electromotorische Kraft nach Gl. (14):

$$(17) \quad E = \frac{\lambda\delta\pi a^2}{(a^2 + z^2)^{3/2}} \frac{\pi b^2}{(b^2 + z_1^2)^{3/2}} \frac{\pi R^4}{2} \frac{d^2i}{dt^2}.$$

Wird die Entfernung der beiden Kreisströme als constant angesehen, setzt man also:

$$z + z_1 = 2c,$$

so hängt die electromotorische Kraft von der Stellung der Platte zwischen den Kreisströmen ab. Bezeichnet man die Entfernung ihres Mittelpunktes von dem Mittelpunkte der Verbindungslinie mit ζ und nimmt noch an, dass:

$$a = b,$$

so sind die folgenden beiden Fälle zu unterscheiden:

$$1) \ a^2 > 2c^2.$$

Für $\zeta = 0$ ist E am grössten.

$$2) \ a^2 < 2c^2.$$

Für $\zeta = 0$ hat E ein Minimum, während dasselbe für $\zeta = \pm \sqrt{2c^2 - a^2}$ zwei Maxima besitzt.

Sind die vereinfachenden Bedingungen nicht erfüllt, welche bei den beiden Beispielen gestellt wurden, so lässt sich das Problem nur durch complicirtere Reihenentwickelungen lösen. Die Berücksichtigung der Wechselwirkung der Inductionsströme in der Platte liefert ferner weitere Glieder in den Ausdruck für die electromotorische Kraft, von denen sich jedenfalls übersehen lässt, dass dieselben mit den Factoren:

$$(\lambda \delta)^2 \cdot \frac{d^3 i}{dt^3}, \quad (\lambda \delta)^3 \cdot \frac{d^4 i}{dt^4}, \text{ etc.}$$

versehen sind.

Ist der primäre Strom periodisch veränderlich, also:

$$i = A \cdot \cos(mt),$$

so ist die inducirte electromotorische Kraft ein Ausdruck von der Form:

$$a_1 \cos(mt) + b_1 \sin(mt).$$

Die ersten Glieder von a_1 und b_1 sind dann proportional mit:

$$m^2 \lambda \delta \quad \text{und} \quad -m^3 (\lambda \delta)^2,$$

sodass die Ablenkung des Electrodynamometers nach Gl.(4) ist:

$$\alpha = m^2 \{ \lambda \delta p C - m (\lambda \delta)^2 q D \},$$

wo p und q von der Stellung der Kreisströme und der Platte und von ihren Radien abhängen.

Hiernach finden die Resultate der Tabellen 2 und 3 ihre Erklärung.

Durch Vergrösserung der Dicke oder durch Vermehrung der Anzahl der eingeschalteten Platten wächst die Ablenkung,

1) Vgl. p. 798 u. 799.

aber langsamer als erstere. Sie kann ein Maximum erreichen und sogar ihr Vorzeichen wechseln, wie dies bei den Versuchen mit Kupferplatten ersichtlich ist.

Wird auch in das zweite Rollenpaar — zur Compensation — eine Metallplatte eingeführt, so wird dadurch eine neue electromotorische Kraft inducirt, für welche dieselben Betrachtungen anzustellen sind. Bei entgegengesetzter Verbindung der Rollen hängt dann die Ablenkung des Electrodynamometers von einem Ausdruck:

$$\alpha = (a_1 - a_1') C + (b_1 - b_1') D$$

ab, wo a_1 und b_1 die Wirkung des einen, a_1' und b_1' diejenigen des anderen Rollenpaares repräsentiren. Da bei dünnen kreisförmigen Platten a_1 und a_1' , ebenso b_1 und b_1' gleiche Functionen der Producte: Dicke, Leitungsfähigkeit sind, so wird die Ablenkung Null, wenn die betreffenden Producte einander gleich sind. Hierauf beruht die von uns benutzte Methode, die Leitungsfähigkeit von Metallen zu bestimmen.

Von den Ausdrücken a_1 und b_1 hängt auch die Wirkung auf ein in den secundären Kreis eingeschaltetes Telephon ab. Compensirt man durch kreisförmige Platten von gleichem Durchmesser, so kann man bewirken, dass:

$$a_1 = a_1', \quad b_1 = b_1'.$$

In diesem Falle muss das Telephon schweigen. Wir haben gefunden, dass hierbei aber nicht eine so grosse Genauigkeit zu erreichen ist, wie mit Hülfe des Electrodynamometers.

Versucht man dagegen, wie Hughes gethan, durch anders gestaltete Metallstücke zu compensiren, so kann man das Telephon nicht mehr zum Schweigen bringen. Man erhält nur ein mehr oder weniger ausgeprägtes Minimum, aus welchem sich wohl kaum eine exacte Bestimmung der Leitungsfähigkeit ableiten lässt.

5. Vollständig lässt sich die Rechnung ausführen, wenn die in die Inductionswage eingeführte Metallmasse eine Kugel ist.

Das Potential des electromagnetischen Feldes sei, wie früher, durch die Function P_0 ausgedrückt. Die Functionen U_0 , V_0 , W_0 werden dann zweckmässig aus P_0 in der folgen-

den Weise abgeleitet.¹⁾ Man bildet zunächst eine Function f_0 , welche der Gleichung:

$$(18) \quad P_0 = f_0 + x \frac{\partial f_0}{\partial x} + y \frac{\partial f_0}{\partial y} + z \frac{\partial f_0}{\partial z}$$

genügt, wobei der Anfangspunkt der Coordinaten mit dem Kugelmittelpunkt zusammenfallen mag.

Die Functionen:

$$(19) \quad \begin{cases} U_0 = z \frac{\partial f_0}{\partial y} - y \frac{\partial f_0}{\partial z}, & V_0 = x \frac{\partial f_0}{\partial z} - z \frac{\partial f_0}{\partial x}, \\ W_0 = y \frac{\partial f_0}{\partial x} - x \frac{\partial f_0}{\partial y} \end{cases}$$

erfüllen dann die Gleichungen (6), wenn man berücksichtigt, dass:

$$\Delta P_0 = \Delta f_0 = 0$$

sein muss.

In gleicher Weise setzen wir:

$$(20) \quad U = z \frac{\partial f}{\partial y} - y \frac{\partial f}{\partial z}, \quad V = x \frac{\partial f}{\partial z} - z \frac{\partial f}{\partial x}, \quad W = y \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial y}.$$

Bildet man hiernach die Gleichungen (9), so fallen dieselben in die eine Gleichung:

$$(21) \quad \Delta f = 4\pi\lambda \left\{ \frac{\partial f_0}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial t} \right\}$$

zusammen. Dieselbe gilt für Punkte im Inneren der Kugel, während für äussere Punkte:

$$\Delta U = \Delta V = \Delta W = \Delta f = 0$$

sein muss.

Die Function f kann daher ebenfalls als Potential von Massen angesehen werden, welche die Kugel erfüllen. Bezeichnet man dieselbe für den äusseren Raum mit f_a , so müssen an der Kugeloberfläche die Gleichungen gelten:

$$f = f_a, \quad \frac{df}{dr} = \frac{df_a}{dr}.$$

Ist hiernach die Function f für den ganzen Raum bestimmt, so findet man die Veränderung, welche das electromagnetische Feld durch die Anwesenheit der Kugel erfährt, ausgedrückt durch die Function P , welche aus f durch die Gleichung:

1) Vgl. A. Oberbeck, Borchardt's Journ. 81. p. 69. 1875.

$$(22) \quad P = f_a + x \frac{\partial f_a}{\partial x} + y \frac{\partial f_a}{\partial y} + z \frac{\partial f_a}{\partial z}$$

zu bilden ist, wenn U , V , W die Gleichungen (7) erfüllen sollen. Die Function P_0 und die leicht aus ihr zu bildende Function f_0 möge als periodisch veränderlich angesehen werden. Es sei:

$$(23) \quad f_0 = G_0 \cos(mt).$$

Denkt man sich G_0 nach Kugelfunctionen entwickelt, so kann man setzen:

$$G_0 = \sum q_n r^n p_n,$$

wo p_n die Kugelfunction n . Ordnung ist, welche nur von dem Winkel von r mit der z -Axe abhängen soll, da wir auch hier an der Annahme der Symmetrie des Magnetfeldes in Bezug auf diese Axe festhalten wollen.

In gleicher Weise setzen wir:

$$(25) \quad f = (G - G_0) \cos(mt) + H \sin(mt),$$

dann zerfällt die Gl. (21) in die beiden neuen Gleichungen:

$$\Delta G = x^2 H, \quad \Delta H = -x^2 G,$$

wenn $x^2 = 4\pi\lambda m$ gesetzt wird. G und H werden ebenfalls nach Kugelfunctionen entwickelt. Es sei:

$$(26) \quad \begin{cases} G = \sum p_n r^n \{a_n \varphi_n - b_n \psi_n\}. \\ H = \sum p_n r^n \{a_n \psi_n + b_n \varphi_n\}. \end{cases}$$

Hierin sind φ_n und ψ_n noch weiter zu berechnende Functionen von r , a_n und b_n Constanten. Die partiellen Differentialgleichungen für G und H gehen über in:

$$\frac{d^2 \varphi_n}{dr^2} + \frac{2n+2}{r} \frac{d\varphi_n}{dr} = x^2 \psi_n, \quad \frac{d^2 \psi_n}{dr^2} + \frac{2n+2}{r} \frac{d\psi_n}{dr} = -x^2 \varphi_n.$$

Substituirt man:

$$x^2 = -i\mu^2, \quad \text{wo: } i = \sqrt{-1},$$

multiplicirt man ferner die zweite Gleichung mit i , addirt beide Gleichungen und setzt:

$$F_n = \varphi_n + i\psi_n,$$

so ist:

$$\frac{d^2 F_n}{dr^2} + \frac{2n+2}{r} \frac{dF_n}{dr} + \mu^2 F_n = 0.$$

Führt man endlich durch die Gleichung:

$$s = \mu r = x \sqrt{i} r$$

die neue Variable s ein, so ist:

$$\frac{d^2 F_n}{ds^2} + \frac{2n+2}{s} \frac{dF_n}{ds} + F_n = 0.$$

Die Function F_n kann leicht in Reihen nach Potenzen von s entwickelt werden. Man erhält die gesuchten Functionen φ_n und ψ_n aus derselben, wenn man r statt s einführt und die reellen und imaginären Glieder zusammenfasst.

Da wir uns hier auf die Behandlung einer Vollkugel beschränken wollen, so ist nur diejenige Lösung der Differentialgleichung zu benutzen, welche für $r = 0$ endlich bleibt. Hiernach ist:

$$F_n = 1 - \frac{s^2}{2(2n+3)} + \frac{s^4}{2 \cdot 4 \cdot (2n+3)(2n+5)} - \frac{s^6}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot (2n+3)(2n+5)(2n+7)} + \dots$$

Ferner ist:

$$(27) \quad \begin{cases} \varphi_n = 1 - \frac{(xr)^2}{2 \cdot 4 \cdot (2n+3)(2n+5)} + \dots \\ \psi_n = -\frac{(xr)^2}{2(2n+3)} + \frac{(xr)^4}{2 \cdot 4 \cdot 6(2n+3)(2n+5)(2n+7)} - \dots \end{cases}$$

Es handelt sich jetzt noch um die Bestimmung der Constanten a_n und b_n . Wie früher bemerkt, dient hierzu die Erfüllung der Bedingung, dass an der Oberfläche der Kugel die Function f und ihre Differentialquotienten nach r sich continuirlich verändern.

Für einen Punkt ausserhalb der Kugel sei:

$$(28) \quad f_a = G_a \cos(mt) + H_a \sin(mt).$$

Dann sind für $r = R$ die Bedingungen zu erfüllen:

$$G - G_0 = G_a, \quad H = H_a, \quad \frac{\partial(G - G_0)}{\partial r} = \frac{\partial G_a}{\partial r}, \quad \frac{\partial H}{\partial r} = \frac{\partial H_a}{\partial r}.$$

Setzt man hier:

$$(29) \quad G_a = \sum \frac{g_n p_n}{r^{n+1}}, \quad H_a = \sum \frac{h_n p_n}{r^{n+1}},$$

wo g_n und h_n noch weiter zu bestimmende Constanten sind, so liefern die letzten Gleichungen, wenn man setzt:

$$(30) \quad N = \{q_n(2n+1) + Rq'_n\}^2 + \{\psi_n(2n+1) + R\psi'_n\}^2$$

$$(31) \quad \begin{cases} a_n = \frac{q_n(2n+1)}{N} \{q_n(2n+1) + Rq'_n\}, \\ b_n = -\frac{q_n(2n+1)}{N} \{\psi_n(2n+1) + R\psi'_n\}, \end{cases}$$

$$(32) \quad \begin{cases} g_n = \{a_n q_n - b_n \psi_n - q_n\} R^{2n+1}, \\ h_n = \{a_n \psi_n + b_n q_n\} R^{2n+1}. \end{cases}$$

Aus der Function f_a ist endlich nach Gl. (22) P zu bestimmen. Man erhält:

$$(33) \quad P = - \left[\cos(mt) \sum \frac{n g_n p_n}{r^{n+1}} + \sin(mt) \sum \frac{n h_n p_n}{r^{n+1}} \right].$$

Mit der Berechnung dieser Function kann das Problem als vollständig gelöst angesehen werden.

Die allgemeine Rechnung soll noch an einem einfachen Beispiel durchgeführt werden.

Das electromagnetische Feld sei homogen, also:

$$P_0 = H \cdot z \cdot \cos(mt),$$

$$f_0 = \frac{1}{2} H \cdot z \cdot \cos(mt) = \frac{1}{2} H r \cdot \cos \vartheta \cdot \cos(mt).$$

Dann ist:

$$P = - \frac{z}{r^3} \{g_1 \cos(mt) + h_1 \sin(mt)\}.$$

Durch die Anwesenheit der Kugel wird also das Magnetfeld so verändert, als ob im Centrum derselben ein kleiner Magnet sich befände, dessen Axe mit den Kraftlinien zusammenfällt, dessen Moment periodisch veränderlich ist. Doch ist die Phase desselben verschieden von der Phase der Aenderungen des ursprünglichen Feldes.

Hat die Kugel einen kleinen Radius, oder besteht dieselbe aus Material von solcher Leitungsfähigkeit, dass in den Reihenentwickelungen von q_n und ψ_n Potenzen von:

$$\alpha R = 4\pi\lambda m R,$$

welche höher sind, als die vierte, vernachlässigt werden können, so ist:

$$g_1 = - \frac{1}{315} H \frac{\alpha^4 R^7}{1 + \frac{(\alpha R)^4}{90}}, \quad h_1 = \frac{H}{30} \frac{\alpha^2 R^5}{1 + \frac{(\alpha R)^4}{90}}.$$

6. Zum Schluss noch einige Bemerkungen über die Wirkung magnetisch stark polarisirbarer Körper zwischen den Rollen des Differentialinductors. Man kann dieselbe als eine zweifache auffassen. Zunächst übt der primäre Strom eine magnetisirende Wirkung auf den Zwischenkörper aus, welche den Veränderungen der magnetisirenden Kraft folgt. Hierdurch wird die directe inducirende Wirkung auf die secundäre Rolle verstärkt. Ausserdem werden aber in dem Eisenkörper, wie in jeder anderen leitenden Substanz Inductionsströme erregt, welche durch die magnetische Polarisirbarkeit noch verstärkt werden.

Bezeichnet man, wie früher, die Intensität des primären Stromes mit i , so ist hiernach die Inductionswirkung auf die secundäre Rolle einmal mit di/dt und dann noch mit d^2i/dt^2 proportional.

Besteht der Eisenkörper wie in dem zweiten Beispiel des Abschnitts 4 aus einer dünnen Eisenplatte von kleinem Radius, so kann man leicht die beiden in Betracht kommenden Wirkungen mit der dort erreichten Annäherung berechnen.

Die von dem ersten Kreisstrom mit dem Radius a herührende electromagnetische Kraft ist für die Eisenplatte constant und von der Grösse:

$$H = \frac{2 \pi a^2 i}{(a^2 + z^2)^{3/2}}$$

Hierdurch wird dieselbe so magnetisirt, dass ihr magnetisches Moment:

$$\frac{k \pi R^2 \cdot \delta}{1 + 4 \pi k} \cdot H$$

beträgt. Ihre Wirkung nach aussen kann man sich ersetzt denken durch eine Doppelbelegung der Platte von der constanten Dichtigkeit:

$$\frac{k H}{1 + 4 \pi k}$$

Entsprechend den Veränderungen von H oder i inducirt dieselbe in der secundären Rolle mit dem Radius b eine electromotorische Kraft:

$$E_1 = - \frac{4 (\pi a^2) (\pi b^2) \pi R^2 \cdot k \cdot \delta}{(a^2 + x^2)^{3/2} (b^2 + z^2)^{3/2} (1 + 4 \pi k)} \frac{di}{dt}.$$

Die zweite electromotorische Kraft kann ganz ähnlich berechnet werden, wie früher. Nur ist zu berücksichtigen, dass die electromagnetische Wirkung H im Innern der Platte durch die magnetische Polarität auf $H/(1 + 4\pi k)$ herabsinkt, dass andererseits die magnetische Wirkung der Inductionsströme in der Platte einen solchen Einfluss ausübt, als ob die Leitungsfähigkeit durch den Factor: $1 + 4\pi k$ vergrößert wäre. Die beiden Factoren heben sich gegeneinander, und man erhält daher für die zweite electromotorische Kraft den früher Gl. (17) gefundenen Ausdruck.

Die beiden electromotorischen Kräfte unterscheiden sich in dem betrachteten Fall dadurch, dass:

1. die erste von der Leitungsfähigkeit, die zweite von der magnetischen Constanten unabhängig ist,
2. die erste mit $-di/dt$, die zweite mit $+d^2i/dt^2$ proportional ist.

Ist: $i = A \cdot \cos(mt)$, so sind die entsprechenden Wirkungen proportional $+mA \sin(mt)$ und $-m^2A \cdot \cos(mt)$.

Bei der Wirkung auf das Electrodynamometer (vgl. Gl. 4) sind daher a_1 und b_1 von entgegengesetztem Vorzeichen. Die am Schluss der vorangehenden, experimentellen Abhandlung beschriebenen Versuche zeigten, dass bei den dortigen Versuchsbedingungen die erste Wirkung erheblich stärker ist als die zweite, sodass bei Einschiebung einer dünnen Eisenplatte die Ablenkungen des Electrodynamometers entgegengesetztes Vorzeichen haben, wie bei einer Kupferplatte.

Greifswald, den 24. Mai 1887.

**VI. Beobachtungen über die galvanische Leitungsfähigkeit reinen Wassers und über seinen Temperaturcoefficienten insbesondere;
von E. Pfeiffer.**

(Hierzu Taf. VI Fig. 7—9.)

§ 1. Form der Gefässe. — Es kamen zur Ermittlung der Widerstände zwei ganz verschieden construirte Glasgefässe zur Verwendung. Das grössere der beiden besass die bereits früher¹⁾ in diesen Annalen beschriebene Anordnung. Die einander als concentrische, 14 cm hohe Cylinder von 3,5 cm mittlerem Durchmesser im Abstände von circa 2 mm gegenüberstehenden Platinelectroden ergaben eine Widerstandscapacität von $10^{-10} \times 1273$.

Das zweite kleinere Widerstandsgefäss ist in Fig. 7 dargestellt. Ein cylindrisches, 20 cm hohes Glasgefäss ist oben durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel geschlossen, unten in einen schweren Metallfuss eingekittet. Die Zu- und Ableitung geschieht durch seitlich eingeschmolzene Platindrähte, an welchen die beiden quadratischen Platinbleche von 3 cm Seitenlänge frei im Gefässe, also von der Gefässwand entfernt, hängen. Um dabei die völlige Unveränderlichkeit der Widerstandscapacität zu wahren, sind die beiden auf 2 mm Abstand einander gegenüberstehenden Electroden zu einem festen System dadurch verbunden, dass an den 4 Ecken und in der Mitte die Flächen kleine Durchbohrungen besitzen, durch welche 5 Glasstäbchen normal von einer Electrode zur anderen gelegt, und welche fest mit dem Platin zusammengeschmolzen wurden. Eine Durchbiegung und gegenseitige Verschiebung der Platten ist dadurch ausgeschlossen. Bei Erschütterungen federt nur das ganze Electrodensystem an den Aufhängedrähten, was die Constanz der Widerstandscapacität nicht beeinflusst. Die letztere Grösse ergab sich für dieses Gefäss zu $10^{-9} \times 2113$. Der Grund für die Construction dieses Gefässes soll später erörtert werden.

1) Pfeiffer, Wied. Ann. 25. Taf. III. Fig. 8. 1885.

§ 2. Einfluss der Polarisation. — In beiden Gefässen waren die Platinelectroden, wie bei früheren Versuchen, nicht platinirt, da der Platinmohr ganz unerschöpfliche Mengen von Verunreinigungen zu enthalten scheint, die auch nach langandauernder sorgfältigster Reinigung der Electroden durch Auswaschen, Stehenlassen mit reinem Wasser u. dgl. immer wieder das eingefüllte reine Wasser rasch verderben. Bei dem grossen Gefäss Nr. I hat dies nichts weiter auf sich, denn die bedeutende Grösse der Electroden, deren jede eine Fläche von über 150 qcm besitzt, lassen den Einfluss der Polarisation schon bei mässiger Tourenzahl des Sinusinductors völlig verschwinden. Anders verhält es sich mit dem kleinen Gefäss Nr. II mit circa 9 qcm Electrodenfläche. Hier trat bei mässigen Widerständen der eingefüllten Flüssigkeit selbst bei hoher Tourenzahl die Polarisation sehr merklich auf; mit wachsenden Widerständen wurde ihr Einfluss kleiner und fiel bei Widerständen von mehreren Tausenden völlig in das Bereich der Versuchsfehler. Da nun bei den vorliegenden Messungen diese untere Grenze nicht überschritten wurde, so konnte auch das zweite Gefäss unbedenklich angewandt werden.

Die Erscheinung erklärt sich dadurch sehr einfach, dass mit wachsenden Widerständen die das Gefäss durchsetzenden Electricitätsmengen abnehmen; deshalb vermindert sich die abgeschiedene Menge der Ionen, die Dicke der in gewissen Intervallen auftretenden Schichten und damit die bei so unendlich feinen Belegungen wohl der Dicke der Schichten nahe proportionale Polarisation.

§ 3. Ermittlung der Widerstandscapacitäten. — Als Vergleichsgefäss diente ein solches von gewöhnlicher Form, wie es von F. Kohlrausch angegeben ist, mit platinirten Electroden und einer Capacität 10^{-8} . 1057.

In beiden zu untersuchenden Gefässen I und II musste ich Lösungen zur Aichung verwenden, die man für gewöhnlich als reines destillirtes Wasser bezeichnen würde, und zwar in Gefäss I wegen seiner sehr kleinen Capacität, in Gefäss II, um die Polarisation nach dem oben Gesagten zu vermeiden. Dadurch stellt sich jedoch ein Umstand ein, der die Schärfe

der Bestimmung beeinträchtigt, und dem ich zunächst einige Zeilen widmen möchte.

Zum Zweck der Aichung füllt man das Vergleichs- und das zu untersuchende Gefäss mit derselben Lösung und stellt sie in das gleiche grosse Wasserbad. Dann gibt die Widerstandsmessung beider Gefässe sofort die gesuchte Capacität. Bezeichnet man allgemein Capacität, Widerstand, Leitungsfähigkeit mit k , w und λ , und zwar für das bekannte Gefäss mit dem Index 0, für das unbekannte mit dem Index 1, dann ist allgemein: $k_0 = \lambda_0 w_0$, $k_1 = \lambda_1 w_1$ und daraus:

$$k_1 = k_0 \cdot \frac{w_1}{w_0} \cdot \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right).$$

Im allgemeinen wird die Bestimmung deshalb so einfach, weil der eingeklammerte Factor = 1 ist. Bei dem von mir benutzten, reinen Wasser ist diese Annahme nicht mehr richtig; denn während des Stehens ändern sich die λ in beiden Gefässen in verschiedener Weise. Da zwischen Einfüllung und Widerstandsbestimmung nothwendig einige Zeit verstreichen muss, damit man der Gleichheit der Temperatur in beiden Gefässen sicher ist, so ist λ_1/λ_0 nicht mehr der Einheit gleich. Um diesen Fehler zu eliminiren, wurden die Widerstandsbestimmungen zweimal vorgenommen und die verflossene Zeit gemessen. Es ergaben sich dann durch die gewöhnliche Rechnung zwei verschiedene Capacitäten k_1' und k_1'' , aus welchen für den Moment der Erfüllung das entsprechende k_1 extrapolirt wurde, was bei den schwachen Aenderungen der k_1 wohl von vornherein als statthaft erscheint. Durch den Verlauf von k_1 während mehrerer Zeitintervalle, habe ich mich auch von der ungefähren Proportionalität zwischen verflossener Zeit und Aenderung von k_1 überzeugt.

In der folgenden Tabelle Nr. I gebe ich die Beobachtungsreihe als Beispiel, welche zur Ermittlung der Capacität des Gefässes Nr. I angestellt wurde. In derselben bedeuten w_0 und w_1 die in Quecksilbereinheiten ausgedrückten Widerstände des Vergleichsgefässes und des Gefässes Nr. I; k_1' und k_1'' sind die aus diesen Werthen direct berechneten Capacitäten von Nr. I, mit 10^{10} multiplicirt. k_1 ist die mit dem-

selben Factor versehene, für den Moment der Einfüllung extrapolierte Capacität. Die grösste Abweichung vom arithmetischen Mittel 1273 ist 0,6 Proc., eine in Anbetracht der Fehlerquellen, sowie des starken Uebersetzungsverhältnisses (die Capacitäten der beiden Gefässe verhalten sich wie 83:1) befriedigende Uebereinstimmung.

Tabelle I.

Nr. des Vers.	Zeit der Ein- füllung	1. Ablesung.				2. Ablesung.				k_1
		Zeit	w_0	w_1	k_1'	Zeit	w_0	w_1	k_1''	
1	4 ^b —	4 ^b 17'	9777	118,81	1282	4 ^b 41'	9655	118,73	1298	1270
2	9 10	9 34	9706	117,35	1275	9 57	9640	117,19	1283	1268
3	2 38	2 57	9494	115,21	1280	3 20	9450	115,18	1286	1276
4	4 55	5 18	9453	114,35	1276	5 37	9375	114,17	1284	1270
5	8 30	8 54	9548	115,41	1276	9 19	9506	115,42	1281	1271
6	9 31	9 52	9482	115,43	1284	10 16	9455	115,42	1288	1281

Mittel $k_1 = 1273$

Durch eine analoge Reihe, die ich nicht weiter mittheilen will, wurde auch die Capacität des Gefässes Nr. II ermittelt.

§ 4. Wirkung des Wassers auf die Glassubstanz der Gefässwände. Die bekannte Thatsache des Ansteigens der Leitungsfähigkeit von reinem Wasser und anderen Lösungsmitteln beim ruhigen Stehenlassen in einem ganz reinen, völlig abgeschlossenen Gefäss beweist, dass Wasser die Glaswände angreift, und bestimmte Theile derselben in die Lösung gehen. Dieser Angriff findet bei allen Temperaturen, bei denen Wasser bestehen kann, statt; er steigt sehr rasch mit wachsender Temperatur. Ich betrachte zunächst die Vorgänge in einem und demselben Gefäss bei constanter Temperatur. Als Maass der aufgelösten Glassubstanz kann man das Steigen der Leitungsfähigkeit λ des eingefüllten Wassers pro Stunde ansehen, das ich mit Δ_h bezeichnen will. Beim neuen Gefäss sind die Δ_h beträchtlich, nehmen aber verhältnissmässig rasch ab, um nach einiger Zeit ziemlich constante Minimalwerthe zu erreichen, die auch bei vielmonatlichem Gebrauch sich nicht mehr wesentlich ändern. Offenbar hat man es also hier mit einer vorzugsweisen Auflösung gewisser Glasbestandtheile, etwa der Silicate

der löslichen Alkalimetalle, zu thun, welche bei frischer Oberfläche von hier direct in Lösung gehen. Die unlöslichen Bestandtheile bleiben gleichsam als Gerippe zurück, und das Vorhandensein der löslichen Theile wird immer seltener.

Lässt man das Wasser bei constanter Temperatur längere Zeit stehen, so bemerkt man mit steigendem λ auch ein langsames Wachsen von Δ_h . Innerhalb geringerer Zeitintervalle, etwa eines Tages, kann man diese Grösse als nahe constant ansehen, wie die Tab. II zeigt für eine im Gefäss II

Tabelle II ($T = 24,48^\circ$).

Tag	Stunde	λ	Δ_h	Tag	Stunde	λ	Δ_h
I	10 ^h 8'	2,186		II	7 ^h 49'	3,593	0,070
"	12 20	2,274	0,040	"	9 20	3,708	0,076
"	3 1	2,439	0,061	"	11 20	3,863	0,077
"	4 20	2,518	0,062	"	2 25	4,097	0,076
"	5 28	2,588	0,070	"	5 52	4,361	0,077
				III	8 36	5,506	0,078

beobachtete Wassersorte. Mittelst eines Thermostaten wurde bis auf einige Hundertel die Temperatur des umgebenden Wasserbades auf $24,48^\circ$ erhalten. Abgesehen von der anfänglichen Abweichung, die unmittelbar nach Einfüllung immer auftritt, ist die Richtigkeit obiger Behauptungen, welche nur für ruhig stehendes Wasser gilt, sofort ersichtlich. Aus dem gesetzmässigen stetigen Verlauf dieser Grösse Δ_h muss man auf ein ganz gleichmässiges Inlösengehen der Glassubstanz schliessen, d. h. in gleichen Zeiten werden gleiche Mengen aufgelöst; das allmähliche Wachsen von Δ_h beweist, dass die Leitungsfähigkeit des Wassers der aufgelösten Menge nicht genau proportional ist, sondern etwas rascher wächst. Bildet man jedoch zu verschiedenen Zeiten den Ausdruck Δ_h/λ , so wird derselbe immer kleiner. Trotz des Steigens von Δ_h fällt es mit zunehmender Verunreinigung immer weniger gegen λ selbst ins Gewicht und kann schliesslich vernachlässigt werden. Ich habe mich vielfach von diesen Thatfachen überzeugt, gebe aber ausser der Tab. II keine Zahlen, weil diese aus den späteren Tabellen IV, V und VI über den Temperatur-

coëfficienten entnommen werden können, wo die Δ_h eine bedeutende Rolle spielen.

In welcher Weise die Δ_h , also der Angriff des Glases, mit der Temperatur steigen, ergibt sich aus folgenden Zahlen. In der ersten Horizontalreihe stehen die Temperaturen, in der zweiten die entsprechenden Δ_h , natürlich wegen ihrer Veränderlichkeit mit λ auf ungefähr gleiche Verunreinigung reducirt. Die Δ_h sind wie die Leitungsfähigkeiten auf $Hg=1$ bezogen und mit 10^{10} multiplicirt:

$T = 17,0^\circ$	$24,5^\circ$	$30,8^\circ$	} das diesem Wasser zugehörige λ_{18} ist circa = 3.
$\Delta_h = 0,020$	$0,077$	$0,230$	

In Anbetracht dieses schnellen Ansteigens werden die Δ_h für kochendes Wassers ganz beträchtliche sein. Die wirklichen Gewichte aber auch der bei 100° losgelösten Glasmenngen sind noch sehr unbedeutend. Emmerling¹⁾ kochte z. B. reines Wasser in einem Glasballon von circa 700 ccm Inhalt — die massgebende Oberfläche ist nicht angegeben — und fand:

In der	1. Stunde	0,0039 g	Gewichtsabnahme des Gefässes		
" "	2. "	0,0027 g	"	"	"
" "	3.—30. "	0,0025—0,0015 g	"	"	"

Es geben diese Zahlen, mit dem eben erwähnten Verhalten der Δ_h mit steigender Temperatur zusammengehalten, einen Begriff von der Empfindlichkeit der electricischen Messmethode. Vergleicht man die Δ_h in den beiden Gefässen I und II, welche das gleiche Volumen Wasser fassen, unter gleichen äusseren Verhältnissen, so zeigt das Gefäss II trotz seiner 3—4fach kleineren inneren Oberfläche ganz constant ein höheres, fast doppelt so grosses Δ_h , ein Umstand, der offenbar mit der Verschiedenheit der Glassubstanz beider Gefässe zusammenhängt. Beachtet man nun, dass bei Wasser aus dem gleichen Destillirapparat einem bestimmten λ bei bestimmter Temperatur im Contact mit einer bestimmten Glasfläche immer wieder das gleiche Δ_h zukommt, so liegt der Gedanke nahe, diese für die Auflöslichkeit der angewendeten Glassubstanz charakteristischen Grössen Δ_h als Maass der Widerstandsfähigkeit der verschiedenen

1) Emmerling, Chem. Jahresber. 1869. p. 820.

Glassorten, allerdings zunächst nur gegen Wasser, dann aber wahrscheinlich auch gegen sonstige verwandte chemische Einflüsse aufzustellen.

Dieser nach meiner Ansicht für wissenschaftliche und praktische Zwecke wichtigen Frage bin ich schon vor mehr als 2 Jahren näher getreten und habe sie so weit gefördert, dass keine wesentlichen Schwierigkeiten zur Beantwortung vorliegen, was den physikalischen Theil der Sache anbelangt. Allein offenbar handelt es sich bei der Verwerthung dieser Resultate um die Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der betrachteten Glassorten. Die chemischen Analysen werden den zweiten, gleich wichtigen Theil der Untersuchung bilden. Dann wird es voraussichtlich gelingen, bei Prüfung einer grösseren Anzahl von Gläsern den Einfluss der einzelnen Constituenten der Glassorte oder gewisser Gruppen derselben auf die Widerstandsfähigkeit gegen derartige chemische Einflüsse aus der Gesamtwirkung herauszuschälen; es werden sich vielleicht Anhaltspunkte darüber ergeben, in welcher Zusammensetzung Glas am widerstandsfähigsten gegen Auflösung ist, ein Punkt, der namentlich für die Chemie von Wichtigkeit ist.

Ich habe mir zwölf der wichtigsten, zu industriellen und wissenschaftlichen Zwecken verwendete Glassorten gesammelt; allein bislang konnte ich in München keinen Chemiker finden, der sich mit mir vereinigt und den chemischen Theil der Untersuchung übernommen hätte. Ich habe obige Ideen hier eingefügt in der Erwartung, dass diese Zeilen vielleicht einen Leser finden, welcher sich dadurch animiren lässt, mit mir zu obigem Zwecke in Verbindung zu treten.

§ 5. Ueber das anfängliche Sinken der Leitungsfähigkeit reiner Wässer nach dem Einfüllen in die Gefässe. — Zu gleicher Zeit ist diese Erscheinung im gleichen Hefte von Wied. Ann. von F. Kohlrausch¹⁾ und mir²⁾ erwähnt worden. Kohlrausch fand sie bei stark verdünnten Lösungen, namentlich von Säuren, und zwar bei Anwendung

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26**. p. 220. 1885.

2) E. Pfeiffer, Wied. Ann. **26**. p. 232. 1885.

platinirter Platinbleche. Bei der bekannten Eigenschaft des Platinmohrs liegt nahe, wie auch Kohlrausch thut, die Erscheinung durch Absorption eines Theiles der gelösten Electrolyte an den platinirten Oberflächen zu erklären.

Ich fand die fragliche Thatsache zuerst bei der Untersuchung der Mischungen von Aethylalkohol und Aethyläther auf ihre galvanische Leitungsfähigkeit. Während sie sich bei absolutem Alkohol nicht zeigte, trat sie mit wachsendem Aethergehalt immer stärker bis zu einem Maximum hervor, um dann gegen die ätherreichsten Gemenge wieder abzunehmen. Bei einem Aethergehalt von 34 Proc. war bei sehr nahe gleicher Anfangs- und Endtemperatur die Leitungsfähigkeit in 16 Stunden vom Anfangswerth 0,15 bis zum Minimalwerth 0,11 gesunken, also um mehr als $\frac{1}{3}$ des schliesslichen Werthes. Dabei bediente ich mich nicht platinirter, sondern völlig blanker Platinbleche als Electroden, bei welchen der Gedanke an eine Absorption nicht so nahe liegt; ich habe mir die Erscheinung durch Annahme eines nach völliger, mechanischer Mischung der Bestandtheile sich vollziehenden, molecularen Umlagerungsprocesses erklärt. Unterdessen ist mir die Erscheinung auch bei reinem Wasser nach dem Einfüllen sehr häufig vorgekommen und hauptsächlich die Absicht, zur Entscheidung der vorliegenden Frage einen Beitrag zu liefern, hat mich veranlasst, die oben beschriebenen Formen der Gefässe zu wählen. Ich ging dabei von dem Gedanken aus, die den Vorgang voraussichtlich bedingenden Factoren in beiden Fällen recht verschieden zu gestalten. Zu dem Zwecke wurden die im nämlichen Abstand (2 mm) einander gegenüberstehenden Electroden mit Oberflächen versehen, die sich wie 152:9 verhalten; ferner war im Gefäss I mit der grossen Oberfläche ein beträchtlicher Theil der gesammten Flüssigkeit zwischen den Electroden enthalten, etwa die Hälfte, während beim Gefäss II der zwischen den Blechen enthaltene Bruchtheil der gesammten Flüssigkeitsmasse ein ganz geringer war.

Ist die Erscheinung eine Absorptionserscheinung, so muss man erwarten, dass der Process im grossen Gefäss I bei weitem entschiedener zu Tage tritt, als in II. Allerdings

müsste, wenn nur die Flüssigkeit zwischen den Electroden vorhanden wäre, bei grossen und kleinen Blechen der Vorgang relativ derselbe sein, da ja der Electrodenabstand in beiden Gefässen ungefähr der gleiche ist. Allein im Gefäss II ist dieses Flüssigkeitsquantum gegen die ganze Wassermenge verschwindend klein, sodass bei der langen Dauer des Phänomens (bis zu einem Tage und darüber) die Diffusion jeden Konzentrationsunterschied zwischen innen und aussen rasch ausgleichen müsste.

Ferner ist das Sinken der Leitungsfähigkeit das Resultat zweier in ihrer Wirkung entgegengesetzter Vorgänge, nämlich der hier zu besprechenden Ursache einerseits und des Steigens von λ infolge der Glasauflösung andererseits. Nun sind aber die Δ_h für das Gefäss I viel kleiner als für II; also die die Erscheinung verwischende Einwirkung für I geringer, weshalb auch aus diesem Grund das Sinken in I deutlicher eintreten sollte. Trotz dieser zwei günstigen Bedingungen für I ist aber zwischen Gefäss I und II kein grosser Unterschied wahrzunehmen. Allerdings ist in den meisten Fällen, wo ein Sinken von λ überhaupt auftritt, dasselbe in I stärker als in II, allein unbedeutend, manchmal tritt es überhaupt nicht auf, und sind gleich nach dem Einfüllen positive Δ_h zu verzeichnen. Manchmal war das Sinken sogar in II stärker, einmal ganz beträchtlich. Ich unterlasse wegen dieser Unregelmässigkeiten, Zahlen anzugeben, obwohl mich die Untersuchung dieser Verhältnisse lange beschäftigt hat.

Wenn ich auch die Frage auf Grund der Resultate nicht entscheiden kann, so scheinen mir doch die Thatsachen statt für Absorption an den Electroden eher für die Annahme zu sprechen, dass die Erscheinung durch Mischung der infolge der Adhäsion an den Wänden und Electroden von der vorhergehenden Füllung zurückbleibenden Flüssigkeitsreste mit dem neuen Wasser hervorgerufen ist. Da der fragliche Process bis zu 24 Stunden und darüber andauert, auch nach kräftigem Schütteln sich noch zeigt, kann es nicht der Vorgang der mechanischen Mischung sein, der die Erscheinung bedingt, sondern eine infolge der Mischung entstehende che-

mische Umsetzung zwischen den Beimischungen beider Flüssigkeiten. Dass das Gefäss I stärkere Depressionen für λ zeigt, erklärt sich aus dem Umstand, dass hier die adhärende Menge beim Ausgiessen bedeutender ist, als in II.

§ 6. Der Temperaturcoefficient der galvanischen Leitungsfähigkeit reinen Wassers. — Ueber die Temperaturcoefficienten flüssiger Leiter sind ausgedehnte Versuche verschiedener Autoren vorhanden. Namentlich wurde in neuerer Zeit diese Grösse für stark verdünnte Lösungen von Kohlrausch, Vicentini und Arrhenius in den Kreis der Betrachtung gezogen, und es zeigten sich für dieselben überraschend einfache Gesetze. Zunächst ergab sich für die verschiedensten Salzlösungen, dass die Temperaturcoefficienten mit wachsender Verdünnung einander verhältnissmässig sehr nahe kommen; weiter, dass sich der Werth für einen bestimmten Electrolyten innerhalb weiter Grenzen bei starken Verdünnungen nicht wesentlich ändert, und endlich, dass er von äusserster Verdünnung an bei allen Electrolyten zunächst abnimmt.

Will man diese Sätze bis zum Extrem, nämlich bis zum reinen Wasser hinab, verfolgen, so stösst man auf eigenthümliche Schwierigkeiten, welche mit der unter § 4 und 5 näher besprochenen Veränderlichkeit solcher Lösungen zusammenhängen. Am weitesten wurde der Verlauf meines Wissens von Vicentini verfolgt. Seine Abhandlung ist mir nicht zugänglich, aus Referaten entnehme ich, dass er etwa bis zu $\lambda = 50$ hinabging und obige Sätze bestätigt fand.

Ich stellte mir nun die Aufgabe, den Verlauf der Temperaturcoefficienten für irgend einen Electrolyten von möglichst reinem Wasser an zu verfolgen. Es liegt hier nahe, als diesen Electrolyten die von den Glaswänden des zur Untersuchung dienenden Gefässes sich lösenden Bestandtheile, die man ja nicht zu kennen braucht, zu benutzen. Denn aus den unter § 4 besprochenen gesetzmässigen und constanten Verhältnissen muss man schliessen, dass von der Wand eines bestimmten Gefässes nach langem Gebrauch ein bestimmtes Salz oder ein bestimmtes Gemisch von Salzen in

Lösung geht. Man hat den Vortheil, dass sich die Concentrationssteigerung dieses Electrolyten je nach der Wahl der Temperaturen der Bäder beliebig langsam vollzieht, und dass man bei einer ganzen Versuchsreihe das Gefäss gar nicht zu öffnen braucht, da die Concentrationsänderung von selbst geschieht. Auf diese Weise sind eine Reihe störender Einflüsse eliminirt.

Das benutzte Wasser wurde aus einer verzinnnten Kupferblase gewonnen. Der Kühler war aus Zinn, und es war dafür gesorgt, dass auch der Dampf auf seinem ganzen Wege nur mit Zinn in Berührung kommen konnte. So gewann ich ohne besondere Vorkehrungen ein sehr reines Wasser, die beste Probe hatte die Leitungsfähigkeit $0,65 \times 10^{-10}$ bei 14° .

Zunächst beobachtete ich nur mit dem Gefässe I. Allein es zeigten sich so eigenthümliche und unerwartete Resultate, dass ich auf den Gedanken kam, sie könnten durch Störungen entstanden sein, sei es nun, dass die eigenthümliche Construction des Gefässes, welches mit seinen grossen, einander auf geringe Entfernung gegenüberstehenden Electroden und mit dem dazwischen liegenden Halbleiter einem Condensator ähnlich ist, — sei es, dass die Natur des schlechtleitenden Wassers selbst die Ursache bildet. Dies war der Hauptgrund für die Construction des Gefässes II, welches infolge seiner ganz anderen Anordnung die obenerwähnten Störungen wenigstens in wesentlich verschiedenem Betrage erscheinen lassen musste. Ich habe im Verlaufe dieser Untersuchung sehr häufig mich davon überzeugt, dass die Angaben der beiden Gefässe in Bezug auf den Temperaturcoëfficienten dieselben sind.

Bevor ich zur Angabe einiger Resultate übergehe, muss ich betreffs der Beobachtungsweise und der Berechnung der Ergebnisse einige Bemerkungen machen. Während des Ueberganges von einer Temperatur zur anderen vergeht nothwendig soviel Zeit, dass sich die Lösung unterdessen sehr merklich geändert hat. Es handelt sich darum, den Einfluss der Glasauflösung durch Anbringung einer Correction möglichst zu eliminiren. Dies wurde in folgender Weise bewerkstelligt: Zuerst wurden bei constanter Temperatur zwei eine gemessene

Zeit auseinander liegende Widerstandsbestimmungen gemacht und daraus das entsprechende Δ_h (cf. § 4) berechnet; nach Herstellung der anderen Temperatur geschah das Gleiche. Das arithmetische Mittel aus diesen beiden Δ_h wurde als das während der Temperaturänderung gültige Δ_h in Rechnung gesetzt, um die Leitungsfähigkeit nach dem Sprung in der Temperatur auf die vorher vorhandene zu reduciren. Wir bezeichnen die der tiefen und hohen Temperatur t und T entsprechenden Leitungsfähigkeiten mit λ_t und λ_T , die denselben Temperaturen zugehörigen Δ_h mit $\Delta_h^{(t)}$ und $\Delta_h^{(T)}$, ist ferner die zwischen beiden Ablesungen verflossene Zeit in Stunden = H , dann ergibt sich die Zunahme des Leistungsvermögens pro Grad Δ_t aus der Formel:

$$\Delta_t = \frac{\left[\lambda_T - \frac{\Delta_h^{(t)} + \Delta_h^{(T)}}{2} H \right] - \lambda_t}{T - t}.$$

Aus dieser Grösse lässt sich der Temperaturcoefficient berechnen, unter dem ich zum Zwecke directer Vergleichbarkeit der Zahlen wie frühere Autoren nach Vorgang von Kohlrausch den Ausdruck $\alpha = \Delta_t / \lambda_{18}$ verstehe.

Das noch erforderliche λ_{18} lässt sich sowohl durch Ausgang von λ_t , als auch durch λ_T berechnen. Offenbar erhält man aber dann zwei verschiedene λ_{18} , weil sie ja verschiedenen um H Stunden auseinander liegenden Zeitpunkten entsprechen. Da beide Annahmen gleichberechtigt sind, so liegt hier eine gewisse Unbestimmtheit des Temperaturcoefficienten vor, und habe ich deshalb immer zwei aufeinander folgende Bestimmungen von α , die eine bei sinkender Temperatur, die andere bei steigender, vorgenommen, beide in gleicher Weise berechnet und das Mittel aus beiden als das dieser Periode entsprechende α angesehen. Zu einem α war immer ein ganzer Tag erforderlich. Die Art der Beobachtung und Berechnung lehrt am besten ein beliebig aus meinem Beobachtungsjournal herausgegriffenes Beispiel, das in der folgenden Tab. III enthalten ist.

Tabelle III.

	Zeit	Temperatur ¹⁾	Vergleichswiderst. in der Brücke	Ablesung n. d. Dynamometerscala bei Stellung I II des Commutators in der Brücke.		Wahrer Widerstand interpolirt ²⁾	λ	Δ_h	Δ_t	λ_{18}	$\alpha = \frac{\Delta_t}{\lambda_{18}}$
Führer- den Tag	3 ^h 57'	20,06	440	+31	+41	439,5	2,898				
			439	+42	+30						
Tag der Messung	7 ^h 55'	20,12	400	+28	+8	400,7	3,178			0,0734	3,048
			402	+0	+38						
	10 18	10,00	517	+20	+3	517,9	2,459				0,0241
			519	+1	+21						
	3 3	10,38	511	-8	+13	509,9	2,498				
			509	+11	-5						
Tag der Messung	4 45	20,08	393	+8	+33	392,2	3,247			0,0753	3,117
			391	+36	+2						
Folger- der Tag	8 ^h 7'	20,12	359	+9	+0	359,3	3,545				
			360	-7	+13						

Zur Widerstandsmessung diente eine Siemens'sche Brücke, die beiden Verhältnisswiderstände waren 1000 und 1000, der gesuchte Widerstand wurde durch Interpolirung aus den Scalablesungen zweier ihn einschliessender Vergleichswiderstände gefunden. Um von den Folgen der Nullpunktänderungen des Dynamometers während der Messung möglichst frei zu sein, wurde in den Brückenweig ein Commutator eingeschaltet. Aus den beiden Werthen λ_{18} , sowie α , wurde das arithmetische Mittel genommen, sodass also in unserem Beispiel das der Leitungsfähigkeit:

$$\lambda_{18} = 3,082$$

entsprechende: $\alpha = 0,02415$ sich ergibt.

Hätte man die aus den Δ_h sich ergebende Correction weggelassen, so hätten sich für den Temperaturcoefficienten die Werthe ergeben:

1) Diese direct am Thermometer abgelesenen Temperaturen sind, wie eine Prüfung des Thermometers ergab, mit der Correction $-0,35$ zu versehen.

2) Hier ist noch der Widerstand der Zuleitungsdrähte $= 0,2$ in Abzug zu bringen.

$$\begin{aligned} \alpha &= 0,0233 \quad \text{im ersten und} \\ \alpha &= 0,0245 \quad \text{im zweiten Fall; also} \\ \alpha &= 0,02385 \quad \text{im Mittel.} \end{aligned}$$

Man sieht, dass dieser Werth vom obigen corrigirten nicht unbedeutend abweicht, was darin seinen Grund hat, dass die Verhältnisse bei sinkender und steigender Temperatur nicht völlig symmetrisch sind. Hält man die uncorrigirten α , die sich um 12 unterschieden, zusammen mit den corrigirten, die nur noch um 1 differiren, so findet man, dass die beiden Differenzen denselben Sinn haben, d. h. die Correctionen noch nicht ausreichend sind. Es hat sich dies fast durchweg, wie auch die späteren Versuchsreihen zeigen, als Regel erwiesen, dass nämlich das α bei sinkender Temperatur kleiner ist, als bei steigender. Das hat einfach in der Art der Correction, die wohl sehr annähernd, aber nicht völlig richtig ist, seine Ursache. Zunächst scheint die der Correction zu Grunde liegende Annahme überhaupt unberechtigt. In der Zeit der Temperaturänderung wird das Mittel aus dem vorhergehenden und darauffolgenden Δ_h als herrschend angenommen. Diese Zeit beträgt aber meist weit über eine Stunde, um völlig constanter Temperatur ganz sicher zu sein. Nehmen wir etwa eine Bestimmung bei sinkender Temperatur. Nach wenigen Minuten hat sich, wenigstens im grossen und ganzen, die tiefere Temperatur hergestellt, sodass während der ganzen übrigen Zeit das der tieferen Temperatur entsprechende Δ_h massgebend sein sollte. Es zeigt sich aber, dass noch längere Zeit nach der Abkühlung Nachwirkungen des vorhergehenden hohen Δ_h fühlbar sind, sei es, dass die bei der hohen Temperatur stark angegriffenen Glaswände auch nach der Abkühlung noch einige Zeit mehr abgeben, oder dass die völlige Diffusion der vorher in höherem Maasse losgelösten Glassubstanz noch längere Zeit in Anspruch nimmt. In Ermangelung von etwas Besserem wird also das Mittel beider Δ_h wohl der Wahrheit am nächsten kommen. Bei steigender Temperatur gelten analoge Verhältnisse.

Betreffs der Herstellung der gewünschten Temperaturen bemerke ich, dass die höhere Temperatur mit einem Ther-

mostaten, die während beliebig langer Zeit nur um einige Hundertel schwankte, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, erzielt wurde. Die tiefe Temperatur war die jeweilige Zimmertemperatur. Die kleinen Temperaturschwankungen bei der Beobachtung der Δ_h wurden natürlich durch eine entsprechende Correction eliminirt.

§ 7. Resultate über die Temperaturcoefficienten.

— Von den zahlreichen Versuchsreihen habe ich drei recht vollständige und charakteristische in den folgenden Tabellen IV, V und VI zusammengestellt. In den drei in Figur 8 und 9 mit IV, V und VI bezeichneten Curven bedeuten die Abscissen die λ_{18} , und zwar immer das arithmetische Mittel zweier zum gleichen Tag gehörigen, die Ordinaten die entsprechenden Temperaturcoefficienten α . Jedem Curvenpunkt entspricht also immer eine eintägige Beobachtungsreihe. Die Tabellen und Curven IV und V beziehen sich auf zwei bei derselben Destillation unmittelbar nacheinander dem Destillirapparat entnommenen Proben, die eine im Gefäss I, die andere im Gefäss II aufgefangen. Ein Blick auf die Curven zeigt das eigenthümliche Resultat, dass trotz der anfänglichen grossen Gleichheit beider Wasserproben doch gleich von Anfang an die Temperaturcoefficienten α in beiden Gefässen wesentlich verschieden sind und auch verschieden bleiben. Es liegt die Annahme nahe, diese Differenz fehlerhaften Angaben beider Gefässe, oder nur eines derselben, welche von der Construction derselben herrühren, zuzuschreiben. Ich habe mich aber, wie ich weiter unten noch ausführen will, öfter überzeugt, dass bei gleicher Lösung die Angaben beider Gefässe dieselben sind. Die Erklärung obiger Erscheinung liegt darin, dass infolge der Auflösung von Glassubstanz gleich von Anfang an das Wasser in beiden Gefässen verschieden ist, um so mehr nach der langen Zeit, welche zur Ermittlung des ersten α nöthig ist.

Tabelle IV. Gefäss Nr. I.

Tag	λ	Zeit	Temp.	d_h	d_t	λ_{18}	α
1.	0,914	8 ^h 2'	9,95	0,001			
	0,916	9 25	10,00				
	1,214	10 27	20,08	0,003	0,0294	1,164	0,0253
	1,227	2 46	20,04				
	0,941	3 46	10,58	0,001	0,0305	1,175	0,0260
	0,944	5 23	10,62				
2.	1,240	6 26	20,03	0,008	0,0309	1,188	0,0260
	1,363	9 ^h 5'	20,04				
	1,062	10 9	10,77	0,002	0,0331	1,307	0,0253
	1,076	2 36	10,96				
3.	1,396	3 53	20,06	0,013	0,0341	1,338	0,0255
	1,714	2 ^h 52'	20,06				
	1,962	3 55	11,06	0,002	0,0400	1,646	0,0243
	1,969	4 33	11,20				
4.	1,736	5 17	20,02	0,016	0,0408	1,669	0,0245
	1,989	9 ^h 8'	20,04				
	1,600	10 11	11,36	0,002	0,0459	1,911	0,0241
	1,625	4 13	11,60				
5.	2,045	5 34	20,00	0,016	0,0486	1,964	0,0247
	2,291	9 ^h 10'	20,17				
	1,883	10 20	12,20	0,003	0,0529	2,195	0,0241
	1,910	3 25	12,44				
6.	2,357	4 53	20,00	0,019	0,0569	2,263	0,0251
	2,648	8 ^h 7'	20,02				
	2,210	9 37	12,66	0,004	0,0619	2,545	0,0243
	2,206	3 41	12,22				
7.	2,719	4 57	20,02	0,018	0,0639	2,612	0,0244
	3,036	10 ^h 21'	20,08				
	2,509	11 31	12,22	0,005	0,0690	2,916	0,0237
	2,535	4 18	12,23				
8.	3,119	5 23	20,06	0,016	0,0729	2,995	0,0243
	3,362	8 ^h 12'	20,10				
	2,742	9 50	11,84	0,003	0,0770	3,227	0,0239
	2,707	3 13	11,18				
9.	3,450	5 25	20,04	0,018	0,0811	3,313	0,0245
	3,710	8 ^h 0'	20,05				
	3,021	10 10	11,92	0,003	0,0877	3,560	0,0246
	3,061	2 34	12,25				
10.	3,800	4 53	20,02	0,021	0,0914	3,647	0,0251
	4,120	8 ^h 6'	20,04				
	3,421	10 3	12,84	0,007	0,1010	3,948	0,0256
	3,453	3 46	12,76				
11.	4,252	5 24	20,04	0,029	0,1058	4,072	0,0260
	4,673	7 ^h 59'	20,04				
	3,827	10 20	12,40	0,007	0,1164	4,476	0,0260
	3,774	2 7	11,74				
	4,838	4 17	20,02	0,031	0,1234	4,633	0,0266

(Fortsetzung von Tabelle IV.)

Tag	λ	Zeit	Temp.	Δ_h	Δ_t	λ_{13}	α			
12.	5,335	8 ^h 5'	20,08	0,031	0,1352	5,101	0,0265			
	4,381	10 11	12,74	0,004						
	4,484	3 15	13,40							
	5,452	4 24	20,02							
13.	6,028	7 ^h 55'	20,02		0,037	0,1500	5,777	0,0260		
	5,026	10 4	13,02	0,006						
	4,904	2 50	12,00							
	6,198	4 30	20,06							
14.	6,874	9 ^h 28'	20,12		0,039	0,1710	6,571	0,0260		
	5,466	11 2	11,68	0,005						
	5,484	2 51	11,68							
	6,979	4 10	20,04							
15.	7,595	8 ^h —'	20,08		0,039	0,1884	7,268	0,0259		
	5,924	9 40	11,02	0,004						
	5,977	2 32	11,20							
	7,722	3 59	20,06							
16.	8,324	8 ^h 6'	20,04		0,038	0,1936	7,393	0,0262		
	6,580	10 6	11,46	0,004						
	6,625	2 41	11,60							
	8,454	4 13	20,08							
18.	9,023	6 ^h 2	20,04		0,046					
19.	9,673	8 ^h 3'	20,04	0,046		0,2407	9,265	0,0260		
	7,860	10 7	12,28							
	7,992	3 29	12,72						0,005	
	9,861	5 10	20,08							
20.	10,498	7 ^h 57'	20,02	0,044	0,2482	9,432	0,0263			
	8,567	9 32	12,46	0,004						
	8,521	4 12	12,19							
	10,741	5 48	20,40							
21.	11,423	9 ^h 3'	20,42		0,044	0,2604	10,064	0,0259		
	9,233	10 45	12,45	0,004						
	9,247	3 30	12,43							
	11,378	4 52	19,80							
22.	12,104	9 ^h 57'	19,84		0,042	0,2658	10,196	0,0260		
23.	12,944	7 ^h 45'	19,84	0,042	0,2814				10,841	0,0259
	10,079	9 12	10,76							
	10,079	11 35	10,70							
24.	9,156	2 ^h 50'	11,06	0,042	0,2851	10,965	0,0260			
	9,047	5 7	10,68					0,039		
	12,003	6 18	19,88							
	14,626	8 ^h 6'	19,99							
24.	11,503	10 10	10,92	0,039	0,3185	12,467	0,0256			
	11,833	3 40	11,20	0,007						
	15,422	5 30	19,94							
Nunmehr der Inhalt des Gefässes in ein neues Gefäss Nr. III mit plati-										
nirten Electroden übergegossen.										
24.	9,156	2 ^h 50'	11,06	0,005	0,3088	11,53	0,0268			
	9,047	5 7	10,68					0,187		
	12,003	6 18	19,88							
	14,626	8 ^h 6'	19,99							
24.	11,503	10 10	10,92	0,187	0,3707	14,02	0,0264			
	11,833	3 40	11,20	0,041						
	15,422	5 30	19,94							
0,142										

Nunmehr der Inhalt des Gefäßes in ein neues Gefäß Nr. III mit platinirten Electroden übergegossen.

(Fortsetzung von Tabelle IV.)

Tag	λ	Zeit	Temp.	Δ_h	Δ_t	λ_{10}	α
25.	17,517	8 ^h 5'	19,98	0,142	0,441	16,80	0,0262
	13,56	10 4	10,60	0,08		0,449	17,29
	13,98	3 22	11,16	0,07	0,481		18,28
	18,02	4 56	19,98			0,02	0,498
26.	19,07	7 ^h 57'	20,00	0,10	0,546	20,22	0,270
	14,95	10 7	11,20			0,09	0,546
	15,07	3 33	11,18	0,03	0,546		
	19,54	5 20	19,94			0,09	
27.	21,09	8 ^h 10'	19,96	0,03	0,546	20,22	0,270
	16,44	9 55	11,24			0,09	0,546
	16,70	3 2	11,40	0,03	0,546		
	21,44	4 26	19,94			0,09	
28.	22,97	9 ^h 9'	19,99				

Tabelle V. Gefäss Nr. II.

1.	1,174	5 ^h 38'	20,02	0,006			
2.	1,273	9 ^h 5'	20,24		0,004	0,0290	1,218
	1,047	10 24	12,20	0,019		0,0321	1,279
	1,071	3 21	12,44		0,006	0,0366	1,555
	1,332	4 50	20,00	0,0389		1,645	0,0237
3.	1,617	8 ^h 10'	20,06	0,022	0,0437	2,021	0,0216
	1,366	9 40	12,66				
	1,385	3 33	12,22	0,022	0,0555	2,437	0,0228
	1,711	5 —	20,06				
4.	2,100	10 ^h 18'	20,16	0,005	0,0668	2,865	0,0233
	1,771	11 34	12,22				
	1,792	4 15	12,23	0,004	0,0763	3,295	0,0232
	2,202	5 26	20,04				
5.	2,537	8 ^h 8'	20,16	0,005	0,0880	3,744	0,0235
	2,100	9 54	11,84				
	2,090	3 9	11,18	0,008	0,0888	3,850	0,0231
	2,649	5 28	20,02				
6.	2,977	7 ^h 57'	20,02	0,004	0,0714	2,977	0,0240
	2,468	10 14	11,92				
	2,509	2 30	12,25	0,022	0,0813	3,411	0,0238
	3,096	5 1	20,02				
7.	3,422	8 ^h 2'	20,02	0,006	0,0888	3,850	0,0231
	2,903	10 6	12,84				
	2,930	3 42	12,76	0,008	0,0888	3,850	0,0231
	3,549	5 29	20,04				
8.	3,891	8 ^h 2'	20,02	0,008	0,0888	3,850	0,0231
	3,256	10 23	12,40				
	3,229	2 4	11,74	0,025			
	4,006	4 20	20,10				

(Fortsetzung von Tabelle V.)

Tag	λ	Zeit	Temp.	Δ_h	Δ_i	λ_{18}	α
9.	4,410	8 ^h 1'	20,10	0,025	0,0988	4,237	0,0233
	3,719	10 15	12,74	0,006			
	3,815	3 13	13,40	0,024	0,1053	4,355	0,0242
	4,528	4 23	20,00				
10.	4,905	7 ^h 52'	20,06	0,009	0,1108	4,716	0,0235
	4,164	10 8	13,02				
	4,090	2 47	12,00	0,025	0,1134	4,842	0,0234
	5,031	4 33	20,02				
11.	5,453	9 ^h 24'	20,08	0,006	0,1202	5,245	0,0229
	4,469	11 6	11,68				
	4,492	2 48	11,68	0,025	0,1245	5,346	0,0233
	5,561	4 15	20,08				
12.	5,961	7 ^h 57'	20,08	0,004	0,1319	5,733	0,0230
	4,791	9 48	11,00				
	4,837	2 28	11,20	0,027	0,1348	5,823	0,0231
	6,056	3 54	20,08				
13.	6,480	8 ^h 2'	20,04	0,028			
14.	6,982	5 ^h 58'	20,02				
15.	7,371	8 ^h 6'	20,02		0,1642	7,097	0,0231
	6,148	10 11	12,20				
	6,245	3 25	12,70	0,026	0,1668	7,216	0,0231
	7,495	5 14	20,02				
16.	7,874	7 ^h 54'	20,03	0,003	0,1734	7,583	0,0229
	6,582	9 35	12,44				
	6,589	4 8	12,19	0,027	0,1786	7,718	0,0231
	8,093	5 53	20,46				
17.	8,495	9 ^h —	20,42	0,004	0,1858	8,110	0,0229
	7,041	10 50'	12,44				
	7,058	3 27	12,43	0,026	0,1868	8,186	0,0228
	8,455	4 56	19,79				
18.	8,895	9 ^h 52'	19,80	0,025			
19.	9,449	7 ^h 49'	19,84		0,2088	9,136	0,0228
	7,581	10 23	10,72				
	7,594	5 10	10,66		0,2109	9,232	0,0228
	9,555	6 21	19,88				
20.	9,897	8 ^h 1'	19,96	0,002	0,215	9,553	0,0225
	7,985	10 14	10,92				
	8,057	3 37	11,20	0,024	0,221	9,660	0,0229
	10,014	5 37	19,94				
21.	10,378	8 ^h 2'	20,00	0,001	0,224	10,01	0,0224
	8,303	10 8	10,60				
	8,436	3 14	11,16	0,025	0,232	10,12	0,0229
	10,487	5 —	19,92				
22.	10,876	7 ^h 53'	19,99	0,003	0,237	10,49	0,0226
	8,826	10 12	11,22				
	8,835	3 29	11,18	0,025	0,242	10,60	0,0228
	10,984	5 24	19,96				

(Fortsetzung von Tabelle V.)

Tag	λ	Zeit	Temp.	A_h	A_f	λ_{18}	α
23.	11,358	8 ^h 6'	19,96	0,025	0,251	10,96	0,0229
	9,193	9 58	11,22				
	9,284	2 59	11,40	0,009	0,250	11,05	0,0226
	11,452	4 23	19,94				
24.	11,893	9 ^h 13'	19,98	0,023			
Uebergefüllt ins Gefäß Nr. III (platinirte Electroden).							
25.	13,15	10 ^h 58'	19,96	0,10			
	15,33	8 ^h 5'	19,98		0,360	14,74	0,0244
	12,26	10 3	11,12	0,02			
	12,12	2 57	10,42				
26.	15,73	4 27	20,00	0,09			
	17,16	8 ^h 3'	19,96		0,408	16,51	0,0247
	13,53	10 8	10,74	0,03			
	13,81	2 19	11,16				
27.	17,63	5 18	19,92	0,09			
	18,92	7 ^h 53'	19,98				

Tabelle VI. Gefäß Nr. I.

1.	2,000	6 ^h 17'	20,04	0,011			
2.	2,169	9 ^h 40'	20,06		0,003	0,0534	2,078
	1,708	11 20	11,20	0,0585		2,112	0,0253
	1,714	3 32	11,10		0,016		
	2,203	4 39	20,04	0,002		0,0681	2,782
4.	2,843	9 ^h 17'	20,08		0,017		
	2,180	11 27	9,80	0,002		0,0755	3,117
	2,184	2 39	9,76		0,019		
	2,898	3 57	20,06	0,003		0,0826	3,399
5.	3,178	7 ^h 55'	20,12		0,017		
	2,459	10 18	10,00	0,004		0,0941	3,817
	2,497	8 3	10,38		0,020		
	3,248	4 45	20,08	0,003		0,1034	4,178
6.	3,545	8 ^h 7'	20,12		0,011		
	2,845	10 8	11,38	0,0585		2,112	0,0253
	2,877	2 2	11,62		0,016		
	3,611	4 7	20,08	0,002		0,0681	2,782
7.	3,898	8 ^h 6'	20,18		0,017		
	3,207	10 6	12,24	0,002		0,0755	3,117
	3,289	4 57	12,88		0,019		
	4,048	6 6	20,80	0,003		0,0826	3,399
8.	4,334	8 ^h 7'	20,81		0,017		
	3,613	9 37	13,32	0,004		0,0941	3,817
	3,618	3 51	13,18		0,020		
	4,429	5 45	20,78	0,003		0,1034	4,178

(Fortsetzung von Tabelle VI.)

Tag	λ	Zeit	Temp.	d_h	d_t	λ_{18}	α
9.	4,764	8 ^h 50'	20,80	0,022	0,1080	4,499	0,0240
	3,966	10 56	13,14	0,005			
	3,977	3 5	13,06	0,025	0,1117	4,584	0,0244
	5,020	4 18	22,24				
10.	5,443	7 ^h 57'	22,22	0,003	0,1183	4,985	0,0237
	4,284	9 33	12,24				
	4,976	5 10	12,80	0,028	0,1229	5,083	0,0242
	5,557	6 47	22,20				
11.	5,988	10 ^h 22'	22,20	0,026			
12.	6,542	7 ^h 44'	22,22	0,003	0,1439	5,985	0,0240
	5,388	10 19	13,58				
	5,344	2 39	13,54	0,026	0,1455	6,061	0,0240
	6,628	3 39	22,26				
13.	7,144	11 ^h 52'	22,22	0,029			
14.	7,722	7 ^h 48'	22,22	0,002	0,1748	7,045	0,0248
	6,290	10 18	13,80				
	6,298	2 25	13,76	0,044	0,1823	7,165	0,0254
	7,855	3 56	22,14				
15.	8,564	7 ^h 52'	22,12	0,001	0,1997	7,810	0,0256
	6,805	9 49	13,08				
	6,848	12 4	13,80	0,048	0,2050	7,942	0,0258
	8,739	2 24	22,24				
16.	9,659	9 ^h 36'	22,26	0,048			
17.	10,717	7 ^h 54'	22,22	0,007	0,251	9,746	0,0258
	8,460	9 41	13,04				
	8,335	3 0	12,42	0,051	0,261	9,929	0,0263
	10,824	4 44	21,78				
18.	11,765	11 ^h 19'	21,80	0,058			
19.	12,846	8 ^h 4'	21,74	0,008	0,306	11,802	0,0260
	10,448	10 4	13,70				
	10,463	12 0	13,70	0,049	0,314	11,996	0,0262
	13,048	2 30	21,70				
20.	13,900	8 ^h 3'	21,66	0,010	0,336	12,791	0,0263
	11,638	10 18	14,74				
	11,711	1 57	14,85	0,058	0,344	12,999	0,0264
	14,392	4 10	22,40				
21.	15,282	7 ^h 40'	22,40				

Uebergelüft ins Gefäß II.

	15,38	8 ^h 13'	22,40	0,048	0,361	14,02	0,0258
	15,48	10 17	22,43				
	12,60	12 7	14,28	0,014	0,372	14,20	0,0262
	12,46	3 35	13,76				
	15,71	5 7	22,40	0,042			
22.	16,36	7 ^h 41'	22,46				

Beschränken wir uns weiter zunächst auf die dem Gefäss I zugehörige Curve IV. Man sieht, dass mit wachsendem λ der Temperaturcoefficient zunächst schnell abfällt, nach einigem Schwanken sein Minimum 0,0240 erreicht; dann sehr rasch zum Maximum 0,0269 aufsteigt und von da an sich ganz constant in der Höhe 0,0260 erhält. In der Periode seiner Veränderlichkeit, welche von $\lambda = 1$ bis $\lambda = 6$ dauert, ändert sich der Werth von α um 12 Proc. Von $\lambda = 6$ an ist er völlig constant bis ans Ende der Untersuchung bei $\lambda = 11$.

Geht man vom Ende der Curve herein, abgesehen vom punktirten Theil, von dem später die Rede ist, so zeigt ihr zur Abscissenaxe nahe paralleler Verlauf eine Bestätigung des Satzes, der schon oben citirt wurde, dass bei ganz verdünnten Lösungen innerhalb weiter Grenzen der Temperaturcoefficient mit variabler Concentration sich nicht mehr wesentlich ändert. Er gilt in unserem Falle bis herab zu $\lambda = 6$, also bis zu Verdünnungen, deren Betrag mit chemischen Methoden wohl nicht mehr zu bestimmen sein wird. Als gelöster Electrolyt sind hier die von der Glaswand losgelösten Theile der Glassubstanz zu betrachten. Unter $\lambda = 6$ kommt die Periode des starken Schwankens von α . Offenbar hat man es hier mit einem Kampf der im Wasser enthaltenen, vom Destillirapparat stammenden Verunreinigungen mit den neu hinzutretenden Glastheilchen um den Einfluss auf den Werth von α zu thun, welcher in diesem Bereich eine in Anbetracht der minimalen Veränderung des Wassers erstaunliche Veränderlichkeit besitzt, die an die Empfindlichkeit von λ selbst bei dieser Reinheit erinnert.

Wegen dieser eigenthümlichen Resultate wurde die parallel laufende Reihe der Curve und Tabelle V mit dem total verschiedenen Gefäss II aufgestellt. Auch hier passt nahezu die Beschreibung bei Curve IV. Von rechts herein bis unter $\lambda = 6$ haben wir nahe geradlinigen, wenn auch etwas mehr gegen die Axen geneigten Verlauf, dann das wellenförmige Schwanken und zum Schluss das starke Ansteigen. Die grosse Verschiedenheit der constanten Schluss-

werthe beider Gefässe: 0,0260 und 0,0230, ist leicht erklärlich, da die Glassorten beider Gefässe, die verschiedener Provenienz sind, ganz auseinandergehende chemische Zusammensetzung haben können. Auch die Abweichungen beider Curven in dem wellenförmigen Theile bietet von diesem Gesichtspunkte aus nichts Auffälliges.

Fig. 9, Curve und Tabelle VI bezieht sich auf eine in Gefäss I untersuchte Wasserprobe, die nicht direct dem Destillirapparat entnommen wurde, sondern einige Zeit in einem grossen Glasgefäss aufbewahrt war, daher die höhere Anfangsleitungsfähigkeit. Auch diese Curve besitzt die erwähnten Eigenthümlichkeiten, nur sind die Uebergänge nicht so schroff, die Wellen mehr in die Länge gezogen. Hier ist eben ein Theil der Umwandlung schon vorher im grossen Aufbewahrungsgefäss vollzogen worden, und nur der Rest macht sich in den wesentlich kleineren Amplituden bemerkbar. Das Constantwerden beginnt hier erst viel später, etwa bei $\lambda = 9$.

Die gefundenen Resultate lassen sich also kurz dahin zusammenfassen:

1. Der Satz, dass bei grosser Verdünnung der Temperaturcoefficient innerhalb weiter Grenzen sich nicht wesentlich ändert, gilt hinab bis zu den äussersten Verdünnungen, aber nur so lange, als der gelöste Electrolyt an Masse die sonstigen Bestandtheile (etwa Verunreinigungen organischer Natur) der Lösung überwiegt. Fällt die Masse der letzteren gegen erstere in die Wagschale, so wird der Coefficient unbestimmt, er ist grossen, von den zufälligen Beimischungen abhängigen Schwankungen unterworfen.

2. Der Temperaturcoefficient meines reinen Wassers fällt bei allen Bestimmungen vom Eingiessen in die Gefässe an zunächst schnell ab, um dann erst nach grossen Schwankungen zu constanten Werthen zu gelangen.

3. Die Unterschiede der Temperaturcoefficienten-

ten in der Periode des Schwankens betragen bis zu 12 Proc.

Zu wiederholten Malen habe ich mich davon überzeugt, dass die Angaben der Gefässe I und II bei gleicher Lösung die gleichen, dass also die in Curve IV und V dargestellten Unterschiede nicht auf fehlerhafte Angaben des einen oder anderen Gefässes zurückzuführen sind. Einer dieser Belege findet sich in Fig. 9. Der letzte Punkt der Curve, durch ein Kreuz markirt, wurde erhalten, indem man am Schluss der Reihe das Wasser aus Gefäss I ins Gefäss II umgoss. Von einer unbedeutenden Depression, welche dem herabdrückenden Einfluss der Glassubstanz von Nr. II zuzuschreiben ist, hält sich die Curve auf constanter Höhe.

In Fig. 8 sind die Ablesungen bei Gefäss I mit Punkten, bei II mit Kreuzen und bei einem Gefässe (Nr. III) gewöhnlicher Construction, mit platinirten Platinelectroden und einer Capacität $10^{-8} \times 1057$ mit Ringen bezeichnet. Nach Fortsetzung beider Reihen bis $\lambda = 11$ wurden die Lösungen in dieses Gefäss III eingegossen. Die sich hierdurch ergebenden Fortsetzungen der Curven sind punktirt. Nunmehr suchen die hier namentlich aus dem Platinmohr austretenden Verunreinigungen dem α den ihnen eigenthümlichen Werth beizulegen. In Curve IV ist der Temperaturcoefficient zunächst noch nahe derselbe, um dann allmählich in die Höhe zu gehen. Die Tendenz des Gefässes III, den Temperaturcoefficienten stark zu steigern, sieht man namentlich deutlich am punktirten Theil der Curve V, welcher steil in die Höhe führt.

Man erkennt, dass jedem Gefäss nach längerem Gebrauch und bei gleichen Temperaturgrenzen ein constanter, nach einiger Zeit erreichter, für dasselbe charakteristischer Temperaturcoefficient zukommt. Die vom Wasser gelösten Glastheile werden wohl in erster Linie die leichtlöslichen Silicate von Kalium und Natrium sein. Der grosse Unterschied des α in beiden Gefässen I und II (0,0260 und 0,0230) ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass beim ersten Glas die Natrium-, beim zweiten die Kaliumverbindungen vor-

herrschen, da aus einer Tabelle von Kohlrausch¹⁾ hervorgeht, dass die Temperaturcoefficienten der Natriumsalze immer beträchtlich höher stehen, als die der entsprechenden Kaliumverbindungen.

Dass gegen reines Wasser zu die sämtlichen Curven so steil in die Höhe gehen, könnte auf den Gedanken bringen, dass auch das völlig reine Wasser einen ausgesprochenen Temperaturcoefficienten vom gleichen Vorzeichen, wie die gewöhnlichen Electrolyte, besitzt. Allein die grosse Veränderlichkeit der Werthe α lässt ebenso leicht die Möglichkeit zu, dass die Curve nochmals umkehrt und sogar schliesslich gleich Null wird.

Jedenfalls ist aus den obigen Untersuchungen ersichtlich, dass die Verhältnisse der Electricitätsleitung, welche bei grossen Verdünnungen sich so übersichtlich gestalten, im Grenzfalle, d. h. beim Uebergang zum reinen Wasser, wieder erhebliche Complicationen erfahren.

München, im Mai 1887.

VII. Ueber das electrische Verhalten des Steinsalzes; von Ferdinand Braun.

(Hiersu Taf. VI Fig. 10–14.)

1. Steinsalz ist bekanntlich optisch isotrop, während es sich für die mechanische Elasticität nach verschiedenen Richtungen verschieden verhält. Sein Elasticitätsmodul ist nach den Bestimmungen von Voigt²⁾ parallel zu den Normalen der Würfelfläche, der Rhombendodekaëderfläche und der Octaëderfläche resp. 4170; 3400; 3180 (kggew/qcm). Es schien mir von Interesse, sein electrisches Verhalten kennen zu lernen, umsomehr als Steinsalz für Licht (resp. strahlende Wärme) von sehr grosser Wellenlänge ausserordentlich durchlässig ist. Nach den Anschauungen von Maxwell würde man daher eine sehr hohe Isolationsfähigkeit von ihm er-

1) Kohlrausch, Wied. Ann. 25. p. 223. 1885.

2) Voigt, Dissertation. Leipzig 1874.

warten dürfen; andererseits gestattet seine Diathermansie, den Brechungsexponenten für Strahlen von grosser Wellenlänge direct zu bestimmen. — Es zeigte sich, dass Steinsalz, wenn es auch nicht vollkommen isolirt, doch so schlecht leitet¹⁾, dass Bestimmungen seiner Dielectricitätsconstante sehr wohl durchzuführen sind, wenn man es in gut getrockneten Räumen untersucht.

2. Ehe ich weiter gehe, möchte ich einfache Apparate erwähnen, welche mir für die Untersuchung von wesentlichem Vorthail waren. Es sind dies kleine Electrometer, welche die Potentiale direct in Volts abzulesen gestatten. Sie bieten, abgesehen von der Bequemlichkeit, nichts wesentlich Neues. — Für Potentiale bis zu etwa 800 Volts benutze ich Goldblatt-electroskope mit einem einzigen Goldblattstreifen; derselbe wird von einem feststehenden, mit ihm auf gleiches Potential geladenen Metallstreifen abgestossen und spielt über einem Kreisbogen, welcher die Theilung in Volts trägt. Das Ganze ist bis auf geringfügige Partien in ein Metallgehäuse eingeschlossen. Auf diese Weise wird die Ablenkung ausschliesslich von geraden Potenzen der Potentialdifferenz zwischen Gehäuse und Goldblatt bestimmt, und man ist von der Vertheilung der Potentiale zwischen beiden vollständig unabhängig. Mehr oder weniger vollkommene Isolation des Gehäuses ist ganz gleichgültig, wenn nur beide mit den Punkten, deren Potentialdifferenz gemessen werden soll, verbunden sind. Bei isolirtem Gehäuse können daher die „absoluten“ Potentiale beliebig hoch liegen. Ebenso kann das Goldblatt dann „zur Erde abgeleitet“ sein, ohne dass der Ausschlag für die gleiche Potentialdifferenz sich ändert. Auf diese Eigenschaften lässt sich eine einfache Aichungsmethode gründen. — Die Capacität solcher Electrometer ist etwa 17 cm; die Ausschläge sind so, dass bei Beobachtung mit einem schwach vergrössernden Mikroskop einem Scalentheile des Ocularmikrometers nahezu ein Volt entspricht, sodass noch 0,1 Volt gemessen werden kann. Die Theilung ist ziemlich

1) Vgl. auch J. Curie, Beibl. 11. p. 260. 1887. Compt. rend. 103. p. 928. 1886.

gleichmässig. — Da diese Electrometer wegen des leicht zerreissenden Goldblattes nur mit grosser Vorsicht zu handhaben sind, so benutze ich noch andere, von welchen Fig. 10 den wesentlichen Theil zeigt. Der Geschicklichkeit des hiesigen Mechanikers, Hrn. Albrecht, ist es gelungen, die Aluminiumstreifen *AA* so herzustellen, dass ihre Masse bei genügender Festigkeit sehr gering ist, ihr Schwerpunkt nahe unter der Drehungsaxe (in feinen, gehärteten Spitzen gehend) liegt, und man daher mit ihnen fast die Empfindlichkeit eines Goldblatt-electrometers erreicht. Ihre Einstellung ist ziemlich sicher, wenn auch nicht so sicher, als die eines Goldblattes. Instrumente, welche grössere Spannungen messen sollen, lassen sich in gleicher Weise mechanisch leichter anfertigen. Potentiale bis zu 4000 und 6000 Volts können auf 10 Volts genau und sicher abgelesen werden. Wenn man den Aluminiumstreifen in einer mit dem festen Metallstreifen verbundenen, sich allmählich öffnenden Gabel spielen lässt, so entsprechen gleichen Potentialzunahmen an einer Stelle der Scala viel grössere Zunahmen des Ausschlages als an anderen Theilen derselben, und es ist auf diese Weise die Empfindlichkeit dort erhöht. (Die in der Figur angegebene Theilung ist die eines Instrumentes mittlerer Empfindlichkeit ohne Gabel.) — Wird das Electrometer nicht direct geladen, sondern nur mit der Influenzelectricität zweiter Art, welche in einer Platte erregt ist, die einer mit der Quelle verbundenen gegenübersteht, so kann man bewirken, dass seine Angaben, mit 5 oder 10 multiplicirt, die Potentiale der Quelle messen. — Bei den Instrumenten für höhere Spannung ist der Gradbogen mit dem festen Metallstreifen verbunden. Der Vorsprung *B* bewirkt, dass das Pendel niemals an das Gehäuse anschlägt; es können auf diese Weise empfindlichere und weniger empfindliche Electrometer gleichzeitig ohne Gefahr für den Apparat oder Unbequemlichkeit für den Versuch eingeschaltet werden. — Die Aichungsmethoden will ich hier nicht besprechen, sondern nur erwähnen, dass bei denselben zurückgegangen wurde auf die magnetisch genau bekannte electromotorische Kraft des Latimer-Clark'schen Elementes.

3. Da ich kleine Unterschiede im electrischen Verhalten

(Dielectricitätsconstante und Leitungsvermögen) messen wollte, so benutzte ich die folgende Differentialmethode. Es seien zwei Condensatoren (Fig. 11) gegeben. Die beiden Platten A_1 und A_2 seien untereinander verbunden; die Platten B_1 und B_2 isolirt und von ihnen dünne Drähte je nach einem Quadrantenpaare eines Thomson'schen Electrometers geführt. Es soll angenommen werden, dass man von der Capacität der Drähte absehen kann. Ladet man die Platten A_1 und A_2 zum Potential V , so mögen B_1 und B_2 durch Influenz annehmen die resp. Potentiale v_1 und v_2 . In diesen Platten werden die resp. Electricitätsmengen $-E_1$ und $-E_2$ erregt und festgehalten und $+E_1$ und $+E_2$ zu den Quadranten abgestossen. Bezeichnet C_1 und C_2 die Capacität der Condensatoren, γ_1 und γ_2 diejenige der entsprechenden Quadrantenpaare, so ist:

$$-E_1 = C_1(V - v_1) = v_1\gamma_1, \quad -E_2 = C_2(V - v_2) = v_2\gamma_2.$$

Die Ausschläge des Electrometers seien (eventuell nach Anbringung einer Correction) den Potentialen v_1 und v_2 proportional; sie seien s_1 und s_2 , so ist, wenn A eine Constante bezeichnet:

$$As_1 = v_1; \quad -As_2 = v_2.$$

Es sei Q die Fläche einer der (einander gleichen) ebenen Condensatorplatten, m der Abstand der Platten, n die Dicke der eingelegten dielectricischen Platte, D deren Dielectricitätsconstante, so ist (wenn die Platten gross sind gegen die Abstände) annähernd:

$$C = Q/4\pi \cdot (m - n + n/D),$$

Aus den Gleichungen folgt:

$$(1) \quad \frac{C_1}{C_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot \frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{V - v_2}{V - v_1}.$$

Macht man $\gamma_1 = \gamma_2$, so wird:

$$(2) \quad \frac{C_1 - C_2}{C_2} = \frac{V(v_1 - v_2)}{(V - v_1)v_2} = A \cdot \frac{V}{(V - v_1)v_2} \cdot (s_1 + s_2).$$

Ist ferner $Q_1 = Q_2$; $m - n = 0$, d. h. sind die Platten der beiden Condensatoren gleich gross und der Zwischenraum zwischen den Belegungen ganz mit dem Dielectricum gefüllt, so wird:

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{V - v_2}{V - v_1}.$$

Ist n_2 wenig von n_1 verschieden, und setzt man $n_1 = n_2 + \delta$, so wird endlich:

$$(3) \quad \frac{D_1 - D_2}{D_2} = \frac{V(v_1 - v_2)}{v_2(V - v_1)} + \frac{\delta}{n_2} \cdot \frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{V - v_2}{V - v_1}.$$

Von den Ausdrücken dieser Gleichung lässt sich $v_1 - v_2$ leicht genau bestimmen; mit der gleichen procentischen Genauigkeit ergibt sich durch eine sehr einfache Beobachtung mit Hülfe der vorher beschriebenen Electrometer (von bekannter Capacität) v_2 .

4. Die Methode gestattet, mit Condensatoren von kleiner Capacität noch geringe Unterschiede der Dielectricitätsconstante zu ermitteln, und lässt sich unter Benutzung eines Condensators von in messbarer Weise variabler Capacität auch allgemeiner verwenden; sie macht aber folgende Voraussetzungen: 1) Werden beide Quadranten auf gleiches und vom Potential des Electrometergehäuses verschiedenes Potential geladen, so darf kein Ausschlag entstehen. 2) Die Capacität der beiden Quadranten muss, wenigstens nahezu, gleich sein. Von der unvermeidlichen kleinen Differenz der Capacitäten befreit man sich durch Commutiren. Will man dauernde grössere Ablenkungen benutzen, so muss 3) die Capacität der Quadranten constant, d. h. von der Zeit und von der Stellung der Nadel gegen die Quadranten unabhängig sein.

Die erste Bedingung war bei meinem Instrument nicht ohne weiteres erfüllt. Man findet aber leicht eine Quadrantenstellung, bei welcher sie in einem ausreichend grossen Intervall stattfindet. Dies mag beispielsweise die folgende Reihe zeigen.

1 Volt Potentialdifferenz = 36 Scalenth.

Beide Quadranten- paare geladen auf	Ablenkung	Beide Quadranten- paare geladen auf	Ablenkung
600 Volts	+6,5 ^{sc}	1000 Volts	+ 1,3 ^{sc}
700 "	5,2	1100 "	— 3,0
800 "	4,7	1300 "	—21,5
900 "	2,0		

Innerhalb der Ladungen von etwa 800 bis 1000 Volt genügt also eine ganz approximative Bestimmung des Potentials, um für die durch gleich hohe Ladung der Quadranten entstehende Ablenkung eine durchaus sichere Correctur anbringen zu können. — Zu beachten ist nur, dass andere Ablenkungen entstehen, wenn das Vorzeichen der Ladung vertauscht wird. Man muss daher stets dieselbe Electricitätsart verwenden.

Benutzt man nur kurze Ladungszeiten, so ergibt sich betreffs der Empfindlichkeit der Methode das Folgende: Die Schwingungsdauer meiner Aluminiumnadel war 6 Sec.; nimmt man an, 1 Volt gebe 40 Scalenth. dauernde Ablenkung, so berechnet sich, dass 1 Volt bei einer Ladungszeit von 0,5 Sec. rund 10 Scalenth. einmaligen Ausschlag bewirkt. Da eine Ladung auf 1000 Volt sehr wohl möglich ist, so gestattet die Methode mit Sicherheit, noch Differenzen der Capacitäten von $\frac{1}{10000}$ zu erkennen. — Condensatoren von kleinen Dimensionen und so grossen Abständen, dass eine Störung durch Staub etc. nicht zu fürchten ist, genügen schon. Ein Luftcondensator, dessen Platten etwa 23 qcm Fläche und 15 mm Abstand hatten, gab bei Ladung mit 3800 Volts ein Influenzpotential von 170 Volts und würde daher schon 0,06 Proc. Unterschied haben erkennen lassen (1 Scalenth. Ausschlag entsprechend). —

Die zweite Bedingung ist wohl nie bei Electrometern erfüllt. Es wurde deshalb mit dem Quadrantenpaar kleinerer Capacität noch ein in seinen Dimensionen passend gewählter Cylindercondensator verbunden, dessen Capacität geändert werden konnte. Gleiche Capacitäten wurden nun in folgender Weise hergestellt (Fig. 12). *a* ist eine mit Stanniol überzogene Spiegelglasplatte; *b* und *c* sind die *a* gegenüberstehenden Belegungen eines Luftcondensators. Sie sind gebildet aus zwei miteinander abgedrehten, gleich dicken, eben geschliffenen Messingplatten, an deren Rückseiten in der Mitte dünne Drähte angelöthet sind. Sie stehen der Platte *a* symmetrisch gegenüber und liegen in einer Ebene. Dies erreicht man, indem man an die Platten seitlich 3 Siegellackstücke ankittet; solange der Siegellack noch warm ist, werden die

Platten auf eine Spiegelglasplatte aufgedrückt. Mit den Siegelackstücken werden die Platten auf 3 Schellacksäulchen von ca. 15 mm Höhe aufgelegt. Diese sind von gleicher Länge in folgender Weise hergestellt: Das untere Ende eines genügend langen Schellackstäbchens wird erwärmt und eben gedrückt, mit diesem Fuss auf eine ebene Glasplatte gesetzt, und um es herum ein genau gleich dick abgedrehter Metallring gelegt. Dann wird das obere Ende des Schellackstäbchens durch Erwärmen weich gemacht und eine ebene Glasplatte auf den Metallring aufgedrückt. Man findet unter mehreren Stäbchen solche, welche bis auf 0,01 mm gleich lang sind. —

Was endlich die dritte Bedingung betrifft, so war die Capacität meiner Electrometerquadranten aussergewöhnlich gross, weil die Unterflächen derselben sich nur wenige Millimeter von Metallplatten entfernt befanden. Sie waren von denselben durch Schellack und gut isolirendes Glas getrennt. Von der Amplitude erwies sich die Capacität infolge dessen fast unabhängig. — Die Capacität eines Quadrantenpaares war durch Theilung der Ladung mit einem Kohlrausch'schen Luftcondensator, dessen Capacität nach den Kirchhoff'schen Formeln¹⁾ aus den Dimensionen berechnet wurde, bestimmt. Sie fand sich:

$$\gamma = 60,5 \text{ cm} = 6,708 \cdot 10^{-11} \text{ Farad.}$$

Eine Ladung auf mehrere Hundert Volts liess, trotz der in dieser Hinsicht ungünstigen Beschaffenheit des Electrometers, keine merkbare Differenz an Rückstandsbildung in dem Isolationsmaterial der beiden Quadrantenpaare erkennen, wenn die Ladung nicht länger als eine oder wenige Minuten gewährt hatte. —

Eine wesentliche Bedingung ist endlich, dass überall sehr gute metallische Leitung hergestellt ist. Ein Fehler in dieser Richtung kann Veranlassung zu groben Irrthümern geben. Die Verbindungen müssen fast ebenso vollkommen sein als für galvanometrische Messungen. Dies gilt auch für die Verbindungen der inneren Belegungen sowohl, als der

1) Kirchhoff, Ges. Abhandlungen p. 112.

äusseren von Leydener Flaschen und insbesondere auch für die sogenannten Erdleitungen, d. h. für die metallischen Verbindungen mit dem Gehäuse des Electrometers; ich nenne „absolute Potentiale“ die Differenzen gegen das Potential dieses Apparattheiles. — Die Electrometernadel war mit einer gut leitenden Batterie von 160 Latimer-Clark'schen Elementen geladen.

5. Lässt man die Verbindung der Condensatoren mit den Quadranten längere Zeit dauern, oder leitet man sie für einen Augenblick zur Erde ab (um ihnen nicht unnöthig lange Zeit grosse Potentiale zu geben) und isolirt dann wieder, so misst das Electrometer gleichzeitig den durch die Dielectrica fliessenden Strom und wirkt wie ein Differentialgalvanometer, oder bei dauernder Ableitung eines Quadrantenpaares wie ein Galvanometer.

6. Für die folgenden Versuche hatte ich das Electrometer so eingestellt, dass die Ablenkungen waren:

Beide Quadranten auf	0	100	200	500	700	Volts
Ablenkung	0	2	4	6	14	Scalenth.

Die Ladungen bewegten sich zwischen 100 und 200 Volts. 1 Volt Potentialdifferenz gab 23 Scalenth. Ablenkung.

Mittelst des Luftcondensators wurden nun die Capacitäten der Quadranten so weit ausgeglichen, dass 3800 Volts, welche der einen Condensatorbelegung mitgetheilt wurden, und welche 170 Volts in den anderen, mit dem Electrometer verbundenen Condensatorplatten erregten, 2 Scalenth. Ablenkung gab.

Ich begnügte mich, mit ersten Ausschlägen oder auch mit kurz dauernden constanten Ablenkungen zu messen.

Dielectrisches Verhalten des Steinsalzes.

7. Für die ersten Versuche diente eine ausgesucht reine, optisch fast isotrope Steinsalzsäule, die zunächst von quadratischem Querschnitt hergestellt war. Die Länge war 68 mm, die Breite 17,4 mm; die Längskanten waren so abgeschliffen, dass der Querschnitt ein regelmässiges Achteck wurde. In die Mitte war ein cylindrischer Canal von 5 mm Durchmesser bis auf 7 mm Abstand vom Boden gebohrt. Die Säule wurde

mit ihrer Basis in Paraffin eingeschmolzen, der innere Canal bis 15 mm unter den Rand mit Quecksilber gefüllt und an zwei der äusseren Säulenflächen (eine Würfel- und eine Granatoëderfläche) eine Stanniolbelegung von je 5×47 mm angebracht, indem man den mit Wasser befeuchteten Streifen glatt aufstrich. Der obere und untere Rand des Streifens stand etwa 8 mm vom oberen Rand der Säule, resp. vom Paraffin, in welches die Säule gesetzt war, ab.

Die Säule befand sich unter einer innen mit Stanniolstreifen bezogenen Glasglocke. Durch einen aufgekitteten Metaldeckel führten, mit Schellack isolirt, ein Draht, welcher in das Quecksilber tauchte; ferner zwei Drähte, welche mit Stückchen dünner blanker Uhrfedern die Stanniolbelegungen berührten. An diese Drähte schlossen sich die Leitungen zu den Quadranten an. Alle umgebenden Metalltheile waren abgeleitet. — Phosphorsäureanhydrid hielt den Innenraum trocken.

Bei einem Ladungspotential von 3600 Volts des Quecksilbers wurden influencirt auf einem Quadranten 180 Volts; das Electrometer zeigte dabei eine Potentialdifferenz der beiden Quadranten von 1,8 Volts an. Danach ist:

$$\frac{\text{Dielectricitätsconstante } \perp \text{ zur Granatoëderfläche}}{\text{Dielectricitätsconstante } \perp \text{ zur Würfelfläche}} = \frac{181,8}{180} = 1,01,$$

wenn beide Flächen denselben Abstand von der Axe der Säule besaßen. Auf mehr als 1 Proc. ist dies nicht zu garantiren, d. h. in diesen Richtungen ist Steinsalz dielectrisch isotrop innerhalb der möglichen Fehlergrenzen.

8. Aus einem grossen, homogenen und sprungfreien Steinsalzwürfel wurden zwei Platten hergestellt; sie sollen als Plattenpaar I bezeichnet werden; die eine war senkrecht zur Würfelnormale (im Mittel 4,376 mm dick), die andere senkrecht zur Octaëdernormale (4,232 mm dick) geschnitten. Sie waren annähernd planparallel (grösste Differenz bei der einen 0,044; bei der dickeren 0,10 mm)¹⁾. Sie wurden, um

1) Ueber den Einfluss der ungleichen Dicke einer Platte vgl. Boltzmann, Wien Ber. (2) 67. p. 75. 1873.

die Flächen möglichst auszunutzen, mit dreieckigen Stanniolbelegungen von 849 qmm Inhalt beklebt, so, dass bei horizontal gelegter Platte (auf einen Spiegel) die Ränder der Belegungen vertical übereinander standen. Die Platten wurden vertical stehend mit ihrer unteren Kante in Paraffin eingeschmolzen; die Ränder der Belegungen standen mindestens 6 mm von den Plattenrändern, bezw. vom Paraffin ab. Die beiden einander zugekehrten, etwa 3 cm voneinander abstehenden Belegungen wurden auf das gleiche Potential geladen; die beiden anderen waren wieder, ähnlich wie vorher beschrieben, zum Electrometer geführt. Bei einem Ladungspotential von 1900 Volts und einem influencirten von 290 Volts ergab sich aus ersten Ausschlägen des Electrometers das Verhältniss der Capacitäten für:

$$\frac{\text{Influenz} \parallel \text{zur Octaëdernormale}}{\text{Influenz} \parallel \text{zur Würfelnormale}} = 1,007.$$

Andererseits ist:

$$\frac{\text{Dicke} \parallel \text{der Würfelnormale}}{\text{Dicke} \parallel \text{der Octaëdernormale}} = \frac{4,976}{4,232} = 1,034.$$

Bezeichnet man die Dielectricitätsconstante für eine parallel der Würfel-, resp. Octaëdernormale influencirende Kraft mit D_w , resp. D_0 , so folgt daraus:

$$\frac{D_w}{D_0} = 1,027.$$

Dass D_w sich grösser als D_0 berechnet, rührt aber von der Leitungs-, resp. der Rückstandsbildung des Steinsalzes her (vgl. § 12). Für erste Ausschläge überwog die Influenz durch die senkrecht zur Octaëdernormale geschnittene Platte; für dauernde Ablenkung die andere. Die Zeit, welche zwischen Ladung und Ablesung des Ausschlages verging, betrug etwa 6 Sec. Verkürzt man diese auf 1 bis 2 Sec., so wird D_w/D_0 sehr nahe gleich 1.

Als eine unabhängige Controle führe ich an Bestimmungen des Ausschlages eines mit Mikroskop beobachteten Goldblattelectrometers.

Influenzirendes Potential = 640 Volts.

	Influenz parallel der Würfelnormale	Octaädernormale
Erste Anordnung der Drähte . . .	289,7 Volts	295,9 Volts
Drähte umgelegt gegen die Berüh- rungsflächen ¹⁾	288,8 "	292,9 "

Es ergibt sich hieraus $D_w/D_o = 0,996$.

9. Beobachtungen an zwei anderen Steinsalzplatten, welche gleichfalls nach der Würfel-, resp. Octaëderfläche geschnitten, aber, wegen Zerspringens der einen Platte, nicht aus demselben Stück hergestellt waren, ergaben grössere Differenzen. Bei ihnen war:

$$\frac{\text{Dicke || der Würfelnormale}}{\text{Dicke || der Octaädernormale}} = \frac{15,256 \text{ mm}}{14,86 \text{ mm}} = 1,027.$$

Sie waren mit kreisförmigen Stanniolbelegungen von 26,2 mm Durchmesser versehen. Die Verbindungslinie der Kreismittelpunkte stand normal zu den Schnittflächen.

Es wurden influenzirt durch 1480 Volts Ladung der einen Belegung (Ladungsdauer ca. 2 Sec.):

	Würfelnorm.	Octaädernorm.
Erste Anordnung der Drähte	233,7 Volts	220,4 Volts
Drähte gegen die Berührungsfläche umgelegt	229,4 "	222,1 "

Nachdem noch ein Luftcondensator mit dem Electrometer verbunden war, influenzirten 3300 Volts:

Würfelnorm.	Octaädernorm.
228,1 Volts	221,8 Volts

Demnach verhalten sich die Capacitäten für:

$$\frac{\text{Influenz || Würfelnormale}}{\text{Influenz || Octaädernormale}} = \frac{231,6 (1480 - 232)}{221,2 (1480 - 221)} = 1,038,$$

sodass hier, mit Rücksicht auf die Dicken, die Influenz parallel der Würfelnormale um etwa 6 Proc. diejenige parallel der Octaädernormale überwiegt. — Es zeigt sich ferner, dass das Verhältniss der Dielectricitätsconstanten vom Potentialgefälle unabhängig ist.

Bei einer Ladungsdauer von 6 Sec. ergab sich das Verhältniss der Capacitäten grösser (1,047), sodass sich auch

1) d. h. die Feder, welche vorher die Octaëderfläche berührte, liegt jetzt an der Würfelfläche und umgekehrt.

hier eine bessere Leitung in der Richtung der Würfelnormale geltend macht.

Aus dem Ganzen darf gefolgert werden, dass Steinsalz dielectricisch isotrop ist, und dass die beobachteten kleinen Unterschiede in ungleichmässiger Beschaffenheit des Materialen begründet sind.

Versuche über die Leitung.

10. Die Leitungsfähigkeit wurde in der schon erwähnten Weise bestimmt. Hier ist aber mehreres zu beachten. 1) Die Leitungsfähigkeit des trockenen Steinsalzes ist so gering, dass man einigermassen sichere Zahlen nur erhält, wenn man grosse Potentialgefälle benutzen kann. Diese empfehlen sich auch, um sicher zu sein, dass kleine Sprünge im Inneren des Kör- oder nicht ganz vollkommenes Anliegen der Electroden ohne Einfluss sind. Ich habe deshalb Potentiale zwischen 2000 und 4000 Volts benutzt. Leydener Flaschen wurden bis zu dieser Höhe geladen und dann als Stromquelle benutzt. 2) Diese verlieren aber immer an Spannung, selbst unter den günstigsten Isolationsbedingungen (wie sie die langdauernde kalte Witterung des letzten Winters bot) und auch längere Zeit nach ihrer Ladung, wenn die Rückstandsbildung bündigt ist. Mit Abnahme des Potentials nimmt aber auch die auf den isolirten Belegungen der Steinsalzplatte influenzirte Electricitätsmenge ab. Man beobachtet daher am Electrometer die durch die Strömung den Quadranten zugeführte Electricitätsmenge weniger der wegen der zeitlichen Abnahme des Potentials von den Quadranten zurückströmenden Influenzelectricität. Es sei c die „geometrische“ Capacität des Steinsalzcondensators (d. h. für die Dielectricitätsconstante 1), s die Ablenkung der Electrometernadel, t die Zeit, so ist:

$$A \frac{ds}{dt} = \frac{dv}{dt} = \frac{c \cdot D}{\gamma} \frac{d(V-v)}{dt} + \frac{e\lambda}{\gamma} (V-v).$$

Darin bedeutet λ eine der Leitungsfähigkeit des Steinsalzes proportionale Grösse; die anderen Buchstaben haben die früher angegebene Bedeutung. Die Integration über ein Zeitintervall $t - t_0$ gibt ausreichend genau:

$$(4) \quad \left(1 + \frac{cD}{\gamma}\right) \frac{v - v_0}{t - t_0} = \frac{cD}{\gamma} \frac{V - V_0}{t - t_0} + \frac{c\lambda}{\gamma} (\bar{V} - \bar{v}),$$

wenn unter \bar{V} und \bar{v} Mittelwerthe verstanden sind. Hierin ist nach § 3:

$$As = v = \frac{cD}{\gamma} (V - v).$$

$(V - V_0)/(t - t_0) = dV/dt$ ist negativ. Die Abnahme der Ladung rührt her 1) von der Zerstreuung an die Luft und der unvollkommenen Isolation der Batterie; 2) von der Leitung durch das Steinsalz. Der letztere Electricitätsverlust kann vollständig gegen den ersten vernachlässigt werden. (Ein Schluss aus der zeitlichen Abnahme der Flaschenladung auf die Electricitätsleitung des Steinsalzes würde bei dessen grossem Widerstand daher ganz fehlerhafte Resultate geben.) Es handelt sich darum, dV/dt möglichst klein zu machen. Benutzt man nur eine einzige, wenn auch sehr gut isolirende Flasche, so überwiegt das erste Glied gegen das zweite in Gl. (4), und man beobachtet eine Strömung aus dem Electrometer nach der Flasche hin, statt des erwarteten umgekehrten Stromes. Ich habe daher eine Batterie von 16 grossen Flaschen angewendet; dV/dt wächst mit V selber und rascher als dieses. Für meine speciellen Anordnungen lag der günstigste Werth bei etwa 1500 bis 3000 Volts. Um dV/dt ausreichend genau bestimmen zu können, wurde die Abnahme des Potentials der Batterie, während sie einen Strom durch das Steinsalz schickte, im Laufe langer Zeitintervalle (4 bis 40 Stunden) bestimmt.

Da die Potentiale in Volts, die Capacitäten in Farads gemessen sind, so bekommt man die Electricitätsmengen in Coulombs, und es bedarf keiner Bemerkung, wie man den Widerstand des Steinsalzes in Ohm oder S.-E. und daraus seine Leitungsfähigkeit auf Quecksilber bezogen berechnen kann.

11. Einfluss der Zeit. Misst man die Stromintensität möglichst unmittelbar nach dem Laden des Steinsalzcondensators, so findet sich dieselbe relativ gross; sie nimmt aber stetig ab, anfangs rasch, später langsamer und nähert sich einem constanten Werth, den sie nach einer halben Stunde

annähernd, genau erst nach mehreren Stunden erreicht. Dieses Verhalten hat schon Gaugain¹⁾ an festen Leitern beobachtet, aber, wie mir scheint, fälschlich aus dem „äusseren Widerstand“ erklärt, während es von der Natur des leitenden Körpers bedingt ist; Wüllner²⁾ hat es auch bei Flüssigkeiten gefunden. Zu seiner Erklärung wird man annehmen müssen, dass die Electricität, welche dem Electrometer zufließt, aus der durch Strömung nach dem Ohm'schen Gesetz bewegten besteht, und dass sich ihr eine durch „Rückstandsbildung“ frei werdende zugesellt. Die Capacität des Steinsalzcondensators nimmt scheinbar dauernd zu. Eine Reihe möge als Beispiel dienen:

Leitung parallel der Würfelnormale. Electromotorische Kraft = 1900 Volta.

Zeit		Stromstärke in relativem Maasse	Zeit		Stromstärke in relativem Maasse
0'	bis 0' 30"	22	30'	bis 31'	3,9
0' 30"	" 1	22	31	" 32	3,9
1	" 2	23	32	" 33	3,4
—	—	—	33	" 45	3,4

Diese Eigenschaft ist, wie erwähnt, nicht auf Steinsalz beschränkt. Paraffin z. B. gab:

Zeit	Relative Stromstärke	Potentialdifferenz
0' bis 3'	14,7	1790 Volta
Nach 16 Stunden	0,66	1750 " .

Die wahre Leitungsfähigkeit wird man also nur dann erhalten, wenn man den constanten Strömungszustand abwartet.

12. Die als Paar I bezeichneten dünnen Platten, welche aus demselben Stück geschnitten waren, sich dielectricisch gleich verhielten und auch optisch fast vollkommen isotrop waren, zeigten verschiedene Leitungsfähigkeiten; parallel der Würfelnormale war dieselbe, und zwar sowohl die anfängliche scheinbare, als auch die dauernde wahre nahezu doppelt so gross, als parallel der Octaëdernormale.

Eine Beobachtungsreihe mag zur Erläuterung dienen:

1) Gaugain, Ann. de chim. et de phys. (4) 2. p. 264. § 260. 1864.

2) Wüllner, Wied. Ann. 1. p. 247. u. 361. 1877 und insbesondere Lehrbuch 4. p. 333. 4. Aufl. 1886.

Electromotorische Kraft = 2120 Volta. Relative Stromintensitäten.

	Würfelnormale	Octaëdernormale
0' Strom geschlossen
1 bis 3'	12,25	—
3 30' " 5 30'	—	5,35
6 " 8	11,3	—
9 " 11	—	4,65
Nach 1 Stunde	3,1	—

Nachdem der Strom 20 Stunden lang die Platten durchflossen hatte, ergaben sich aus den immer in Zeiträumen von etwa 10 Minuten dem Electrometer zugeflossenen Electricitätsmengen die folgenden Werthe:

Electromot. Kraft zu Anfang der Reihe 2520 Volta.

" " " Ende " " 2480 "

Aenderung der Ablenkung des Electrometers in 1':

Strom d. Würfelnormale.	Strom d. Octaëdernormale.
4,58 ^{ac}	1,82 ^{ac}
3,80	1,83
4,96	—
4,24	—
Mittel 4,39	1,82
Correct. wegen Potentialabnahme + 0,80	+ 0,80
5,19	2,62

Für den Strom parallel der Würfelnormale berechnet sich daraus die Intensität zu $3,78 \cdot 10^{-13}$ Amp. und der Widerstand des Steinsalzstückes zu $6,55 \cdot 10^{15}$ Ohm = $6,93 \cdot 10^{15}$ S.-E. Aus den Dimensionen der Belegungen und der Plattendicke folgt daher der spezifische Widerstand des Steinsalzes für die senkrecht zur Würfelnormale geschnittene Platte, bezogen auf Quecksilber:

$$= 1,33 \cdot 10^{21}.$$

Für die senkrecht zur Octaëdernormale geschliffene Platte ist er:

$$= 2,63 \cdot 10^{21}.$$

Für eine Paraffinplatte ergab sich (nachdem der Strom 18 Stunden lang geflossen war) der spezifische Widerstand:

$$= 3,02 \cdot 10^{23}.$$

Steinsalz leitet rund 11 bis 23 mal besser als Paraffin.

Ich gebe hier eine Zusammenstellung mit den spezifischen Widerständen anderer schlechter Leiter (Quecksilber = 1):

Guttapercha des Kabels Red Sea ¹⁾	0,28 bis $0,38 \times 10^{18}$
" " " Malta-Alexandria	$1,29 \times 10^{18}$
" " " Persian Gulf	$1,80 \times 10^{18}$
" " " Second Atlantic	$3,59 \times 10^{18}$
" " " Hoopers Persian Gulf Core	$78,4 \times 10^{18}$
" bei 24° C.	$3,70 \times 10^{18}$
Steinsalz (Platte \perp Würfelnormale)	$1,33 \times 10^{21}$
" (Platte \perp Octaëdernormale)	$2,63 \times 10^{21}$
Paraffin	$3,02 \times 10^{22}$

13. An dem früher erwähnten Steinsalzcyylinder ergaben sowohl Differenzbeobachtungen, als auch Messungen der nach je einer Belegung allein fließenden Electricitätsmenge ein Ueberwiegen der Leitung zu Gunsten der Würfelnormale. Die Leitungsfähigkeit verhielt sich in der Richtung der Würfelnormale zu der in der Richtung der Rhombendodekaëdernormale nahezu wie 3:2.

14. Es war mir von Interesse zu prüfen, ob sich mit der Zeit der Electricisirung die Dielectricitätsconstante ändere. Mit der inneren Belegung der Leydener Flaschen war eine auf Paraffin isolirt aufgestellte Batterie von 40 kleinen Latimer-Clark'schen Elementen verbunden. Fig. 14 zeigt ein einzelnes Element. Fig. 13 gibt die Anordnung. Die Drähte *A* und *B* enden in den Quecksilbernäpfen einer aus einem Paraffinkuchen hergestellten Wippe. Der Metallbügel $\alpha\beta$ konnte an einer isolirenden Handhabe weggenommen werden. Die gestrichelten Linien sind Erdleitungen, welche nach Belieben an den Punkten, auf welche die Pfeile zeigen, angelegt werden konnten. Zwischen den Punkten *A* und *B* herrscht eine constante Potentialdifferenz von 57,4 Volts, während das absolute Potential der beiden Punkte beliebig geändert werden kann. Es wurde die Ablenkung des Electrometers bestimmt, welche durch die Influenzelectricität entstand, wenn der Steinsalzcondensator mit dem absoluten Potential 57,4 Volts geladen wurde. Ein Quadrantenpaar war dauernd abgeleitet. — Dann wurden beide Quadrantenpaare zur Erde geleitet, das Steinsalz mit der Batterie (vom Punkte

1) Diese Zahlen nach den Messungen von Jenkin; cfr. Maxwell, *Electricität*, deutsch von Weinstein. 1. p. 526

A aus), deren Potential bei verschiedenen Versuchen zwischen 2600 und 3200 Volts lag, geladen, so lange gewartet, bis sich constante Strömung eingestellt hatte, und die Quadranten dann wieder isolirt. Die Wanderung der Electrometernadel ist jetzt so langsam und regelmässig, dass die zu irgend einer Zeit vorhandene Einstellung mit Sicherheit interpolirt werden kann nach dem vorher beobachteten Gange des Spiegels. Dann wurde die Ladung der influenzirenden Condensatorplatte A_1 um 57,4 Volts. erhöht und die Ablenkung durch die Influenzelectricität gemessen. Bei mehreren Beobachtungsreihen zeigte sich für die dielectrische Polarisirung keine Aenderung durch den Ladungszustand des Steinsalzes, welcher nicht aus unvermeidlichen Beobachtungsfehlern zu erklären wäre; die Induction durch 57,4 Volts, wenn das Steinsalz nicht geladen war, und die Induction durch das gleiche Potential, während das Steinsalz mit der Potentialdifferenz 3200 Volts durchflossen war, verhielten sich zu einander wie 214:216; 214:213,6 etc., d. h. die Dielectricitätsconstante ist mindestens bis auf 1 Proc. die gleiche, mag das Steinsalz frei von Rückstand oder mit Rückstand behaftet sein.¹⁾

Ich glaube, man darf aus den Versuchen schliessen, dass Steinsalz dielectrisch isotrop ist. Ferner: dass seine Dielectricitätsconstante unabhängig ist von der Electrisirung (Strömung und Rückstand).

Vielfach denkt man sich nach der Faraday'schen Anschauung die Dielectrica aus gut leitenden Theilchen bestehend, welche durch vollkommene Isolatoren getrennt sind. Dass man dem Zwischenmittel vollkommene Isolationsfähigkeit zulegt, ist wohl nur Bequemlichkeit der Ausdrucksweise. Für diejenigen dielectrischen Substanzen, die auch nach mehrtägigem Electrisiren dieselbe Leitungsfähigkeit zeigen, wie nach dem Electrisiren von mehreren Stunden, muss man jedenfalls dem Zwischenmittel selber auch Leitungsfähigkeit zuerkennen.

Ob Steinsalz, wie es nach den Versuchen den Anschein hat, je nach der Richtung verschiedenes Leitungsvermögen

1) Vgl. auch Gaugain, l. c. p. 313.

hat, lasse ich noch dahingestellt, so lange nicht mehr Beobachtungen vorliegen. Eigenthümlich ist es, dass nach dem bis jetzt untersuchten Material die Leitungsfähigkeiten sich folgen würden in der Reihe: Octaëder-, Granatoëder-, Würfel-normale, — die gleiche, in welcher die Elasticitätsmoduln zunehmen. Denkt man sich Steinsalz aus leitenden, in den Ecken von Würfeln vertheilten Partikelchen bestehend, so würde die Reihe der Leitungsfähigkeiten auch übereinstimmen mit derjenigen, welche man erhält, wenn man die lineare Dichte der leitenden Theilchen (Anzahl derselben auf der Längeneinheit) aufsucht. Immerhin könnte dies ein Zufall sein. Ich enthalte mich daher einstweilen auch aller Schlüsse, welche aus einer derartigen gleichzeitigen Isotropie für Dielectricität und nichtisotropen Beschaffenheit für Leitung folgen würden.

Tübingen, 20. Mai 1887.

VIII. *Studien über Salzlösungen:* *von C. Bender.*

(Hiersu Taf. VI Fig. 15–18.)

Vorliegende Untersuchung bildet die Fortsetzung einer Arbeit über den gleichen Gegenstand, welche ich im Jahre 1884 in diesen Annalen veröffentlichte.¹⁾ Ich habe in derselben verschiedene chemisch inactive Salzlösungen und deren Mischungen bezüglich Dichte, Ausdehnungscoefficient und electrischen Leitungsvermögens untersucht und unter diesen solche Lösungen gefunden, welche in ihren Mischungen in Bezug auf diese Constanten indifferent nebeneinander bestehen. Lösungen dieser Art nannte ich correspondirende. Aus einer Reihe sorgfältig ausgeführter Beobachtungen ging hervor, dass sie in einem einfachen Molecülzahlverhältniss zu einander stehen. So correspondiren für Dichte und Ausdehnung miteinander eine Chlornatriumlösung, welche in

1) C. Bender, Wied. Ann. 22. p. 179. 1884.

1 l bei 15° C. n Grammmoleküle enthält und eine Chlorcalciumlösung von gleicher Concentration.¹⁾

Für das electrische Leitungsvermögen und den electrischen Leitungswiderstand correspondiren miteinander eine Chlornatriumlösung, welche in 1 l bei 15° C. n Grammmoleküle und eine Chlorkaliumlösung, welche $\frac{1}{2}n$ Grammmoleküle in 1 l bei 15° C. enthält.²⁾

Ausser diesen Salzlösungen habe ich nunmehr auch noch Salmiak-, Chlorlithium- und Chlorbariumlösungen in den Kreis der Beobachtungen gezogen und bin definitiv zu denjenigen Resultaten gekommen, welche ich früher als wahrscheinlich andeutete.

Bezüglich der Untersuchungsmethode verweise ich auf meine frühere Abhandlung.

I. Dichte und Ausdehnung.

1. Die correspondirenden NaCl- und LiCl-Lösungen für Dichte und Ausdehnungscoefficient.

a. Die LiCl-Lösungen. — Die Chlorlithiumlösungen wurden aus chemisch reinem Chlorlithium hergestellt, welches sich in einer Mischung aus gleichen Theilen absolutem Weingeist und Aether löste. Der Gehalt der wässerigen Lösung an LiCl wurde aus dem Chlorsilberniederschlag ermittelt, welchen eine genau abgemessene Probe mit salpetersaurem Silberoxyd gab. Von einer ziemlich concentrirten Lösung ausgehend, konnten durch Verdünnung mit Wasser Lösungen mit einfachen Molecülzahlen gewonnen werden.

Es bedeuten in nachfolgenden Tabellen:

v_{15} das Volumen der Lösung bei 15° C.;

d_{15} die Dichte " " " " ;

$\alpha_{15-20} = \frac{v_{20} - v_{15}}{v_{15}}$ den scheinbaren Ausdehnungscoefficient zwischen 15 und 20° C.;

$\alpha_{20-25} = \frac{v_{25} - v_{20}}{v_{20}}$ den scheinbaren Ausdehnungscoefficient zwischen 20 und 25° C.

1) C. Bender, l. c. p. 196.

2) C. Bender, l. c. p. 203.

Die absoluten Ausdehnungscoefficienten für dieses Intervall von 5° C. erhält man durch Addition von 0,000 139 9.¹⁾

$$\text{LiCl} = 42,5.$$

μ Mol.	v_{15}	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}	Contractions-coefficient
1	96,3198	0,000 877	0,001 086	1,0235	0,128
2	3308	967	1 123	0464	127
3	—	1 003	1 132	0684	—
4	3501	1 017	1 129	0902	084
5	4157	1 032	1 129	1110	066
6	3703	1 053	1 127	1330	—

Unter Contractionscoefficient ist in dieser Tabelle die Contraction zu verstehen, welche die Volumeinheit des Salzes bei seiner Lösung erfährt. Bei Berechnung desselben wurde für die Dichte des festen Chlorlithiums der von Kremers²⁾ angegebene Werth = 1,998, und für die Dichte des Wassers bei 15° C. = 0,9991 gewählt.³⁾

In Uebereinstimmung mit den Erfahrungen bei anderen Salzen nimmt der Contractionscoefficient mit der Concentration der Lösung ab. Der Ausdehnungscoefficient α_{20-25° nimmt von $\mu = 4$ an nicht mehr zu und von $\mu = 5$ an sogar ab.

b. Mischungen gleicher Volumina (15° C.) NaCl- und LiCl-Lösungen.

$$\text{NaCl}_{\mu=4} + \text{LiCl}_{\mu=2}.$$

x	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}	x	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}
	(1 376)	(1 520)	(0878)		(1 446)	(1 541)	(1217)
1	0,001 520	0,001 631	1,0897	4	0,001 490	0,001 577	1,1215
	(1 421)	(1 539)	(0993)		(1 454)	(1 541)	(1316)
2	1 508	1 614	1,1005	5	1 469	1 553	1,1319
	(1 439)	(1 543)	(1103)		(1 464)	(1 540)	(1426)
3	1 499	1 590	1,1110	6	1 456	1 534	1,1428

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die arithmetischen Mittel aus den entsprechenden Constanten der Einzelslösungen.

1) C. Bender, l. c. p. 184.

2) Kremers, Pogg. Ann. 99. p. 443. 1856.

3) C. Bender, l. c. p. 185.

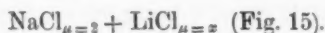
Trägt man die Concentration als Abscissen, die Ausdehnungscoefficienten (oder auch die Dichte) als Ordinaten auf, so schneiden sich die Curven α_{15-20° , sowie diejenigen α_{20-25° hinter $\mu = 5$. Nun lassen sich für α_{20-25° die einzelnen Werthe darstellen durch die Formel:

$$(\alpha_{20-25^\circ} \cdot 10^7) = 15016 + 233\mu - 31\mu^2,$$

$$\alpha_{20-25^\circ} \cdot 10^7 = 16478 - 163\mu - 5\mu^2;$$

$$\mu = 6; \begin{cases} (\alpha_{20-25^\circ} \cdot 10^7) = 1528; \\ \alpha_{20-25^\circ} \cdot 10^7 = 1532; \end{cases} \mu = 7; \begin{cases} = 1510, \\ = 1509. \end{cases}$$

Berücksichtigt man, dass der mittlere Fehler ± 2 in der sechsten Decimalstelle betragen kann¹⁾, und dass diese nach der Methode der kleinsten Quadrate abgeleiteten Formeln über $\mu = 6$ hinaus nur mit Vorsicht anzuwenden sind, so erscheint ein Berühren beider Curven von $\mu = 6$ an sehr wahrscheinlich.



x	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}	x	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}
1	(1 200) 0,001 238	(1 367) 0,001 401	(0511) 1,0515	4	(1 270) 0,001 263	(1 389) 0,001 383	(0845) 1,0847
2	(1 245) 1 250	(1 386) 1 399	(0626) 1,0627	5	(1 278) 1 261	(1 389) 1 375	(0849) 1,0954
3	(1 263) 1 263	(1 390) 1 394	(0736) 1,0736				

Die correspondirenden NaCl- und LiCl-Lösungen besitzen daher das Molecülzahlverhältniss 2 : 3. Dieses gilt für den Ausdehnungscoefficient α_{15-20° und α_{20-25° und wohl auch für die Dichte, für welche letztere die berechneten und gefundenen Werthe sich überhaupt nur wenig voneinander unterscheiden. Beim Vermischen dieser Lösungen tritt also keine wesentliche Contraction ein. Bemerkenswerth ist, dass die Curven α_{15-20° und α_{20-25° von $\mu = 4$, resp. $\mu = 2$ an absteigende sind.

1) C. Bender, l. c. p. 183.

2. Die correspondirenden NaCl- und NH_4Cl -Lösungen für Dichte und Ausdehnungscoefficient.

a. Ausdehnung der NH_4Cl -Lösungen.

$$\text{NH}_4\text{Cl} = 53,5.$$

Mol. $\mu =$	v_{15}	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}	Contractions- coefficient
1	96,3495	0,000 956	0,001 155	1,0157	- 0,053 *
2	3628	1 118	1 275	308	74
3	3529	1 246	1 370	451	89
4	3538	1 346	1 446	587	100
5	2263	1 434	1 507	728	106

* Dichte des festen $\text{NH}_4\text{Cl} = 1,525$.

Die Beziehungen zwischen α_{20-25° und μ lassen sich darstellen durch:

$$\alpha_{20-25^\circ} \cdot 10^7 = 10196 + 1462 \mu - 98 \mu^2; \text{ mittlerer wahrscheinlicher Beobachtungsfehler in der sechsten Decimale } \pm 2,2.$$

Gleich den Chlorkaliumlösungen dehnen sich die Salmiaklösungen in weit geringerem Grade aus, als die Lösungen des Chlorkaliums und Chlornatriums gleicher Concentration. Für Salmiak hat Hübner¹⁾ bezüglich der Viscosität ähnliche Beobachtungen gemacht, und gleiches dürfte aus den Versuchen von A. Sprung²⁾ hervorgehen.

Wie die Tabelle zeigt, geht Salmiak mit Dilatation in Lösung, und zwar nimmt die Dilatation mit Vermehrung der Concentration zu. Die Beziehung zwischen Contractionscoefficient und μ lässt sich hinreichend genau durch die Formel ausdrücken:

$$\text{Contractionscoefficient} = -0,027875 - 0,027500\mu + 0,002375\mu^2.$$

- b. Die Lösungsmischungen (gleiche Volumina bei 15°C . gemischt).

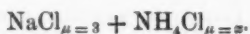
$$\text{NaCl}_{\mu=4} + \text{NH}_4\text{Cl}_{\mu=x}.$$

x	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}	x	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}
	(1 416)	(1 554)	(0839)		(1 611)	(1 700)	(1058)
1	0,001 554	0,001 666	1,0859	4	0,001 639	0,001 710	1,1059
	(1 497)	(1 614)	(0915)		(1 655)	(1 730)	(1125)
2	1 586	1 682	1,0927	5	0,001 665	1 731	1,1123
	(1 566)	(1 662)	(0987)				
3	1 612	1 704	1,0994				

1) Hübner, Jahresber. f. Chem. 1873. p. 134.

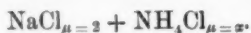
2) A. Sprung, Jahresber. f. Chem. 1875. p. 38.

Innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen scheint ein Schnittpunkt beider Curven für das Intervall α_{15-20° bei $\mu = 5$ zu liegen. Dasselbe scheint aus den Curven d_{15} zu resultiren.



π	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}	π	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}
	(1346)	(1495)	(0660)		(1491)	(1602)	(0807)
1	0,001429	0,001574	1,0676	3	0,001509	0,001616	1,0817
	(1427)	(1560)	(0736)		(1541)	(1640)	(0876)
2	1466	1595	1,0748	4	1541	1634	1,0880

Wie aus der Reihe α_{20-25° hervorgeht, scheint ein Schnittpunkt der beiden Curven für das Intervall α_{15-25° nahe vor $\mu = 4$ zu liegen. Für die Dichte lassen sich bestimmte Angaben über den Schnittpunkt der Curven d_{15} aus dieser Tabelle nicht entnehmen.



π	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}	π	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}
	(1240)	(1402)	(0473)		(1435)	(1547)	(0688)
1	0,001280	0,001428	1,0475	4	0,001423	0,001530	1,0690
	(1321)	(1462)	(0548)		(1479)	(1578)	(0758)
2	1331	1467	1,0549	5	1465	1559	1,0758
	(1385)	(1509)	(0620)				
3	1379	1503	1,0621				

Innerhalb des Intervalls α_{15-25° tritt zwischen $\mu = 2$ und $\mu = 3$ ein Schnittpunkt beider Curven auf. Für d_{15} liefert auch diese Tabelle kein eindeutiges Resultat.

Die drei vorhergehenden Tabellen lassen es unzweifelhaft erscheinen:

dass für den Ausdehnungscoefficient α_{15-25° correspondirende NaCl- und NH_4Cl -Lösungen das Molecülzahlverhältniss 4:5 besitzen.

Bei dem Mischen solcher Lösungen ändert sich die Dichte derselben so wenig, dass für diese physikalische Constante charakteristische correspondirende Lösungen nicht gefunden wurden, doch dürfte wohl auch hierfür das gleiche Molecülzahlverhältniss anzunehmen sein.

3. Die correspondirenden NaCl- und $\frac{1}{2}$ (BaCl₂)-Lösungen für Dichte und Ausdehnungscoefficient.

a. Ausdehnung der Chlorbariumlösungen. — Die Herstellung dieser Lösungen geschah aus dem wasserfreien Salz, welches durch Erhitzen des mehrfach umkrystallisirten BaCl₂ + 2H₂O auf 160—170° C. gewonnen worden war. Das wasserfreie Salz ist nur schwach hygroskopisch, sodass hierdurch Abwägungsschwierigkeiten nicht gerade auftreten.

$$\frac{1}{2}(\text{BaCl}_2) = 103,96.$$

Dichte des wasserfreien Salzes bei 17° = 3,844 (Favre und Valson).

$\mu^1) =$	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}	Contractions-coefficient
1	0,001151	0,001330	1,0894	0,493
1,5	1312	1468	1,1334	—
2	1451	1590	1,1780	0,463
2,5	1564	1685	1,2211 ?	—
3	1667	1764	1,2647	0,428

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, tritt das wasserfreie Chlorbarium mit ziemlich beträchtlicher Contraction in die wässrige Lösung ein. Die grosse Temperaturerhöhung hierbei ist der Bildung eines Hydrates zuzuschreiben.

b. Mischungen gleicher Raumtheile Chlornatrium- und Chlorbariumlösungen bei 15° C.

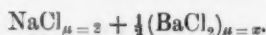
$$\text{NaCl}_{\mu=1} + \frac{1}{2}(\text{BaCl}_2)_{\mu=\pi}.$$

$\pi^2)$	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}
	(1184)	(1360)	(0645)
1	0,001186	0,001366	1,0649
	(1334)	(1490)	(1090)
2	1343	1495	1,1094
	(1442)	(1577)	(1506)
3	1483	1604	1,1523

Diese Tabelle deutet auf einen Schnittpunkt der Ausdehnungscurven bei $\mu = 1$ hin. Für die d_{15} -Curven kann dieses nicht mit gleicher Sicherheit erkannt werden.

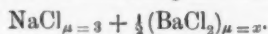
1) μ bedeutet hier halbe Molecüle.

2) Halbe Molecüle.



x	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}
	(1337)	(1489)	(0841)
1	0,001357	0,001518	1,0845
	(1487)	(1619)	(1284)
2	1493	1615	1,1285
	(1595)	(1706)	(1717)
3	1605	1722	1,1721

Die Ausdehnungscurven schneiden sich bei $\mu = 2$. Für die Dichtecurven erscheint an dieser Stelle ein Schnittpunkt als wahrscheinlich, doch unterscheiden sich die berechneten und gefundenen Werthe durchweg nur sehr wenig.



x	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}
	(1443)	(1582)	(1029)
1	0,001505	0,001642	1,1037
	(1594)	(1713)	(1472)
2	1614	1724	1,1475
	(1701)	(1799)	(1906)
3	1709	1811	1,1908

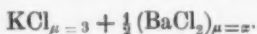
Die Ausdehnungscurven einerseits, sowie die Dichtecurven andererseits scheinen einander bei $\mu = 3$ zu berühren oder wenigstens sehr nahe zu kommen. Die geringe Löslichkeit des Chlorbariums, welche die höchste angewandte Concentration ($\mu = 3$) nur wenig überschreitet, verhindert, diese Curven weiter auszudehnen.

Die vorliegenden Versuche dieser Gruppe machen es wahrscheinlich, dass die correspondirenden Chlornatrium- und Chlorbariumlösungen für Ausdehnungscoefficient (α_{15-25°) und d_{15} in dem Molecülzahlverhältniss 1:1 zu einander stehen. Da nun nach früheren Versuchen correspondirende NaCl- und KCl-Lösungen für diese physikalischen Constanten in dem gleichen Molecülzahlverhältniss zu einander stehen, so müssen sich hierin die KCl-Lösungen den Chlorbariumlösungen gegenüber ebenso verhalten, wie die NaCl-Lösungen.

4. Die correspondirenden KCl- und $\frac{1}{2}(\text{BaCl}_2)$ -Lösungen für Dichte und Ausdehnungscoefficient.

a. Mischungen gleicher Raumtheile Chlorkalium- und Chlorbariumlösungen bei 15°C .

$\text{KCl}_{\mu=1} + \frac{1}{2}(\text{BaCl}_2)_{\mu=2}$				$\text{KCl}_{\mu=2} + \frac{1}{2}(\text{BaCl}_2)_{\mu=2}$ (Fig. 16).			
x	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}	x	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}
1	(1135)	(1321)	(0667)	1	(1256)	(1419)	(0890)
	0,001135	0,001320	1,0676		0,001279	0,001438	1,0903
	(1280)	(1451)	(1114)		(1406)	(1549)	(1333)
2	1299	1450	1,1125	2	1407	1548	1,1342
	(1388)	(1538)	(1544)		(1514)	(1636)	(1767)
3	1438	1564	1,1565	3	1530	1649	1,1811



x	α_{15-20°	α_{20-25°	d_{15}
1	(1339)	(1478)	(1105)
	0,001383	0,001531	1,1219
	(1489)	(1608)	(1548)
2	1509	1618	1,1562
	(1597)	(1692)	(1982)
3	1598	1705	1,1994

Aus diesen drei Tabellen geht hervor, dass die correspondirenden Chlorkalium-Chlorbariumlösungen in dem Molecülzahlverhältniss 1:1 stehen. Bemerkenswerth ist, dass durchweg beim Mischen dieser Lösungen Contraction eintritt, welche bei diesem Verhältniss ihr Minimum erreicht. Bei den Chlornatrium-Chlorbariumlösungen wurde eine nennenswerthe Contraction nicht beobachtet. Sämmtliche gefundene Werthe α_{15-20° , α_{20-25° beider vorhergehender Gruppen sind grösser als die entsprechenden arithmetischen Mittel aus den Einzellösungen. Da auch die Chlornatrium-Chlorbariumlösungen im Molecülzahlverhältniss 1:1 stehen, so wird eine Mischung solcher drei Lösungen mit gleicher Molecülzahl notwendig die Eigenschaften der correspondirenden Lösungen zeigen.

Eine Mischung aus $\left\{ \begin{array}{l} 30 \text{ ccm Chlornatrium } \mu = 2, \\ 30 \text{ ccm Chlorkalium } \mu = 2, \\ 60 \text{ ccm Chlorbarium } \mu = 2 \end{array} \right. \text{ ergab:}$

α_{15-20°	α_{20-25°	d_{20}
(1446)	(1584)	(1291)
0,001450	0,001580	1,1289

Aus sämmtlichen vorhergehenden Versuchen lassen sich allgemein folgende Resultate notiren:

1) Die Curven der gefundenen Werthe von α_{15-20° , α_{20-25° sind durchweg weniger stark gekrümmt, wie diejenigen der arithmetischen Mittel.

2) Die Mischungen, welche LiCl-Lösungen enthalten, zeichnen sich vor allen anderen Mischungen dadurch aus, dass ihre Curven (NaCl, LiCl) α_{15-20° , α_{20-25° fallende sind, ihre Ausdehnungsfähigkeit nimmt daher innerhalb dieser Temperaturgrenzen mit der Concentration ab.

3) Für α_{15-20° , α_{20-25° lassen sich correspondirende Lösungen mit Sicherheit finden. Dagegen sind die Dichteänderungen bei den Mischungen mehrfach so unbedeutend, dass sie ein Auffinden der für Dichte correspondirenden Lösungen mit Sicherheit nicht gestatten. Durch Analogie lässt sich in diesen Fällen wohl annehmen, dass sie mit den correspondirenden Lösungen für α_{15-20° , α_{20-25° übereinstimmen.

In Verbindung mit den Ergebnissen meiner ersten Untersuchung über diesen Gegenstand¹⁾ können daher, als correspondirende Lösungen für Dichte und Ausdehnungscoefficient mit Sicherheit angenommen werden:

NaCl $\mu = n$, KCl $\mu = n$, $\frac{1}{2}(\text{BaCl}_2)_\mu = n$, $\text{NH}_4\text{Cl}_\mu = \frac{1}{2}n$, LiCl $\mu = \frac{1}{2}n$.

II. Correspondirende Lösungen für das electrische Leitungsvermögen und den electrischen Leitungswiderstand.

Die Widerstandsbestimmungen wurden genau in derjenigen Weise durchgeführt, wie sie F. Kohlrausch²⁾ angegeben hat. Die Resultate sind auf $\pm 0,3$ Proc. genau. Für den electrischen Leitungswiderstand erübrigt noch die Bemerkung, dass ich solchen Lösungen noch den Namen der correspondirenden in Bezug auf diese Constante gegeben habe, bei welchen die gefundenen Werthe sich den arithmetischen Mitteln bis zu einem Minimum näherten. Es waren dieses gleichzeitig diejenigen Lösungen, welche in Bezug auf ihr Leitungsvermögen genau als correspondirende angesehen werden konnten. Lösungen, welche absolut gleichzeitig für Widerstand und Leitungsfähigkeit correspondiren, müssen,

1) C. Bender, l. c. p. 196.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 11. p. 660. 1880.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXI.

wie sich leicht nachweisen lässt, vollständig gleichen Widerstand besitzen, was bei den von mir gefundenen Lösungen nicht der Fall ist. Hierauf hat übrigens auch schon S. Arrhenius¹⁾ aufmerksam gemacht.

1. NaCl- und LiCl-Lösungen.



x	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^3$	x	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^3$
	(1109)	(1218)		(611)	(1639)
1	731	1368	4	607	1648
	(767)	(1418)		(592)	(1681)
2	671	1491	5	589	1699
	(658)	(1555)		(589)	(1687)
3	629	1590	6	577	1734



	(1259)	(903)		(760)	(1325)
1	1073	932	4	717	1394
	(916)	(1103)		(740)	(1367)
2	889	1125	5	672	1487
	(807)	(1241)			
3	786	1273			

Die eingeklammerten Zahlen, welche die arithmetischen Mittel aus den Constanten der Einzellösungen bedeuten, sind in vorstehenden Tabellen durch Verbindung meiner Werthe für $\text{NaCl}_{\mu=4}$ und $\text{NaCl}_{\mu=2}$ ²⁾ mit den von F. Kohlrausch³⁾ bestimmten Werthen für LiCl-Lösungen berechnet.

Während die erste Tabelle es unbestimmt lässt, ob die Curven $\frac{w_{18}}{k_{18}}$ und $\frac{k_{18}}{w_{18}}$ sich bei $\mu=4$ oder $\mu=5$ am nächsten kommen, lässt die zweite Tabelle keinen Zweifel darüber, dass diese Curven bei $\mu=2$ ihre grösste Annäherung zeigen.

Eine vollständige Berührung der entsprechenden Curven findet nicht statt.

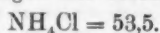
Es erscheinen daher NaCl- und LiCl-Lösungen, welche das Molecülzahlverhältniss 1:1 besitzen, als correspondirende in Bezug auf das electriche Leitungsvermögen und den electriche Leitungswiderstand.

1) S. Arrhenius, Wied. Ann. 30. p. 76. 1887.

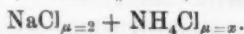
2) C. Bender, l. c. p. 199.

3) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 148. 1879.

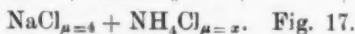
2. Salmiaklösungen mit Clornatriumlösungen.



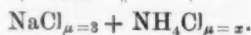
μ	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^3$	μ	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^3$
0,5	2094	478	2,5	463	2161
1	1078	928	3	392	2552
1,5	743	1346	4	314	3184
2	567	1764	5	266	3759



x	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^3$	x	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^3$
	(950)	(1072)		(607)	(1885)
1	911	1098	3	544	1840
	(783)	(1282)		(568)	(2200)
1,5	778	1286	4	458	2183
	(695)	(1491)		(544)	(2488)
2	676	1479	5	396	2524
	(643)	(1689)			
2,5	604	1656			



	(801)	(1386)		(419)	(2515)
1	641	1564	4	404	2477
	(546)	(1805)		(395)	(2802)
2	530	1888	5	364	2748
	(458)	(2199)			
3	456	2195			

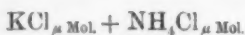


	(854)	(1261)		(519)	(2073)
1	735	1363	3	484	2065
	(598)	(1679)		(471)	(2389)
2	582	1717	4	420	2380
	(546)	(1876)		(447)	(2677)
2,5	531	1884	5	373	2684

Die beiden ersten Tabellen nebst der Fig. 17 lassen aufs deutlichste erkennen, dass die correspondirenden Lösungen dieser Gruppe in dem Molecülzahlverhältniss $4(\text{NaCl}):3(\text{NH}_4\text{Cl})$ zu einander stehen. Die dritte Tabelle steht unter Berücksichtigung der möglichen Fehlergrenzen damit nicht im Widerspruch, eignet sich jedoch zur Fixirung dieses Verhältnisses wenig, da die Curven k_{18} sich unter sehr spitzen Winkeln schneiden, und die Curve der berechneten Mittelwerthe an die Curve der gefundenen Werthe sich sehr eng anschmiegt.

Bemerkenswerth ist, dass die k_{18} Curven der Tabelle ($\text{NaCl}_{\mu=2} + \text{NH}_4\text{Cl}_{\mu=\pi}$) sich zweimal schneiden. Ebenso diejenigen, welche der dritten Tabelle entsprechen. Bei der Gruppe Chlorkalium-Chlorbarium werden wir dieser Thatsache wiederholt begegnen. Für die correspondirenden Lösungen kommen jedoch nur diejenigen Schnittpunkte in Betracht, bei welchen gleichzeitig ein Annähern der w_{18} Curven bis zu einem Minimum stattfindet.

Das obige Molecülzahlverhältniss 4 : 3 für NaCl , NH_4Cl bedingt, dass für KCl -, NH_4Cl -Lösungen die correspondirenden Lösungen in dem Molecülzahlverhältniss 1 : 1 zu einander stehen, was durch folgende Versuche bestätigt wird.

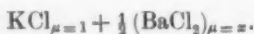


μ	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^8$
2	(575)	(1752)
	572	1749
	(398)	(2518)
3	399	2507

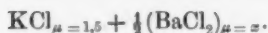
3. Chlorbariumlösungen mit Chlorkalium- und Chlornatriumlösungen.



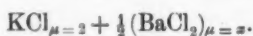
μ	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^8$	μ	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^8$
0,5	2774	961	2	897	1115
1	1527	655	2,5	767	1296
1,5	1106	904	3	692	1445



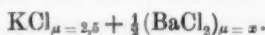
x	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^8$	x	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^8$
0,5	(1933)	(639)	2	(995)	(1016)
	1576	635		958	1037
	(1310)	(786)		(930)	(1106)
1	1293	774	2,5	—	—
	(1099)	(910)		(892)	(1181)
1,5	1087	920	3	799	1252



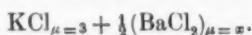
x	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^3$	x	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^3$
0,5	(1754)	(862)	2	(816)	(1239)
	—	—		813	1231
1	(1131)	(1009)	2,5	(751)	(1329)
	1016	984		750	1334
1,5	(920)	(1130)	3	(713)	(1404)
	904	1107		695	1439



0,5	(1674)	(1051)	2	(736)	(1428)
	—	—		721	1387
1	(1051)	(1198)	2,5	(671)	(1519)
	853	1172		668	1498
1,5	(840)	(1333)	3	(633)	(1593)
	782	1278		622	1607



0,5	(1625)	(1234)	2	(686)	(1611)
	802	1247		633	1580
1	(1001)	(1381)	2,5	(621)	(1701)
	729	1371		597	1674
1,5	(791)	(1500)	3	(584)	(1776)
	675	1483		569	1758

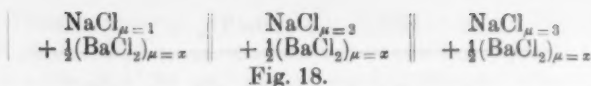


0,5	(1589)	(1423)	2,5	(585)	(1890)
	692	1446		548	1824
1	(965)	(1570)	3	(548)	(1965)
	642	1558		527	1898
1,5	(755)	(1694)	3,5	—	—
	—	—		—	—
2	(650)	(1800)	4	—	—
	575	1741		491	2039 ¹⁾

Sämmtliche fünf vorhergehende Tabellen deuten darauf hin, dass correspondirende KCl- und $\frac{1}{2}(\text{BaCl}_2)$ -Lösungen in dem Molecülzahlverhältniss 3:4 zu einander stehen.

Die Richtigkeit dieses geht gleichzeitig aus nachfolgenden Tabellen hervor, in welchen die experimentellen Resultate für die Gruppe NaCl, $\frac{1}{2}(\text{BaCl}_2)$ niedergelegt sind.

1) Da eine Lösung der Concentration $\frac{1}{2}(\text{BaCl}_2)_{\frac{1}{4}\text{ Mol.}}$ die Grenze der Löslichkeit dieses Salzes bei 15° C. überschreitet, so wurde die Mischung aus 3 g Molecülen festem KCl und 4 g Molecülen festem $\frac{1}{2}(\text{BaCl}_2)$ bei 15° C. in 1000 ccin Wasser gelöst.



x	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^8$	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^8$	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^8$
1	(1476)	(678)	(1175)	(936)	(1078)	(1125)
	1475	678	1049	954	846	1182
	(1161)	(908)	(860)	(1166)	(769)	(1354)
2	1078	928	862	1161	734	1336
	(1059)	(1074)	(758)	(1331)	(660)	(1519)
3	871	1149	741	1349	658	1519

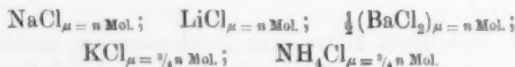
woraus auf das unzweideutigste hervorgeht, dass correspondirende NaCl- und $\frac{1}{2}(\text{BaCl}_2)$ -Lösungen in dem Moleculzahlverhältniss 1 : 1 zu einander stehen.

Hiernach liess sich erwarten, dass der electrische Leitungswiderstand und das Leitungsvermögen von Mischungen, welche $\text{NaCl}_{\mu=2}$; $\frac{1}{2}(\text{BaCl}_2)_{\mu=2}$ und $\text{KCl}_{\mu=1,5}$ in beliebigen Volumenverhältnissen enthalten, mit dem arithmetischen Mittel aus den einzelnen Lösungen übereinstimmen. Der Versuch bestätigte dieses.

	$w_{18} \cdot 10^{-2}$	$k_{18} \cdot 10^8$
1 Vol. $\text{NaCl}_{\mu=2}$	(818)	(1231)
1 " $(\frac{1}{2}\text{BaCl}_2)_{\mu=2}$		
1 " $\text{KCl}_{\mu=1,5}$		
2 " $\text{NaCl}_{\mu=2}$	(819)	(1228)
1 " $(\frac{1}{2}\text{BaCl}_2)_{\mu=2}$		
1 " $\text{KCl}_{\mu=1,5}$		
	825	1212

Wir gelangen zu dem Gesamtergebniss:

1) In Bezug auf electrischen Leitungswiderstand und electrisches Leitungsvermögen correspondiren untereinander:



2) Der Leitungswiderstand der Mischung zweier Salzlösungen ist fast stets kleiner als das arithmetische Mittel des Leitungswiderstandes der Einzellösungen. Bei correspondirenden Lösungen nähern sich beide Werthe bis zu einem Minimum.

3) Ein gleich einfaches Gesetz für das Leitungsvermögen der Mischungen existirt nicht. Erwähnung verdient, dass die berechneten und gefundenen Werthe des Leitungsvermögens bei den Mischungen der NaCl- und NH_4Cl -Lösungen und der KCl- und $\frac{1}{4}(\text{BaCl}_2)$ -Lösungen in derselben Gruppe, bei zwei sehr verschiedenen Concentrationsverhältnissen miteinander übereinstimmen.

In Bezug auf das Leitungsvermögen sind daher zwei correspondirende Lösungen dieser Gruppen vorhanden. Es zeigen jedoch nur solche die angeführten einfachen Moleculzahlverhältnisse, für welche gleichzeitig eine engste Annäherung der gefundenen Leitungswiderstände an die berechneten stattfindet.

S. Arrhenius¹⁾ publicirte inzwischen eine Abhandlung über das electrische Leitungsvermögen von Mischungen aus wässerigen Säurelösungen. Arrhenius experimentirte mit solchen Säurelösungen, deren Concentration 1 Grammäquivalent in 1 l nicht überstieg.

Meine Untersuchungen beziehen sich nun auf wässrige Salzlösungen, deren Concentration meistens 1 Grammäquivalent und darüber in 1 l ist. Beide Untersuchungen tangiren einander aus doppeltem Grunde nicht. Es muss daher auch befremden, wenn Arrhenius seine Abhandlung mit folgenden Worten schliesst:

„Aus dem Vorhergehenden dürfte einleuchten, dass ein einfaches Verhältniss zwischen den Molecularzahlen isohydrischer (correspondirender) Lösungen von Säuren nicht stattfindet, wie es Bender gefunden zu haben behauptet.“

Dieses habe ich gar nicht behauptet. Arrhenius gebraucht statt des Wortes correspondirend den Ausdruck isohydrisch, „theils weil für concentrirtere Lösungen die beiden Begriffe sich nicht decken, theils weil der letztgenannte Begriff aus einer rein arithmetischen Relation (nicht-physikalischen) definirt ist.“

Arrhenius nennt „solche Lösungen zweier verschiedener Körper isohydrisch, bei deren Mischung das jedem Körper

1) S. Arrhenius, Wied. Ann. 30. p. 51. 1887.

zugehörige Lösungswasser auch bei demselben verbleibt“.¹⁾ Zur Aufsuchung solcher isohydrischer Lösungen dient ihm die electriche Leitungsfähigkeit. Welche Alleinberechtigung gerade diese physikalische Constante besitzen soll, ist un-erfindlich. Fragt man aber bei einer anderen Constante an, so gibt diese unter Umständen wieder ganz andere Concentrationsverhältnisse zweier Lösungen, welche ebenfalls als isohydrische zu bezeichnen wären. Welchen Werth soll man aber dem Eigenschaftswort „isohydrisch“ beilegen, wenn selbst das electriche Leitungsvermögen hierauf manchmal keine eindeutige Antwort gibt. Speciell erinnere ich hier an die Gruppen NaCl , NH_4Cl und $\text{KCl}_\frac{1}{2}(\text{BaCl}_2)$ der vorstehenden Abhandlung. Ob Arrhenius hierauf abzielt, wenn er (wie oben) sagt, „dass für concentrirtere Lösungen sich die beiden Begriffe correspondirend und isohydrisch nicht decken,“ lässt sich aus seiner Abhandlung nicht ersehen. Die von mir gewählte Bezeichnungsweise ist weit allgemeiner und bindet sich an keine bestimmte Hypothese. Sie gilt für jede physikalische Constante. Die „rein arithmetische Relation“, welche auch Arrhenius nicht entbehren kann, ist mir das Hilfsmittel, welches ich nur deshalb in die Definition mit aufnahm, weil nach den vorgelegenen experimentellen Untersuchungen eine über allen Zweifel erhabene Hypothese des Vorganges beim Mischen inactiver Flüssigkeiten (speciell wässeriger Salzlösungen) einstweilen sich nicht aufstellen liess.

Speyer, im Mai 1887.

1) Arrhenius, l. c. p. 54.

IX. Zwei Fundamentalversuche zur Lehre von der Pyroelectricität; von Eduard Riecke.

(Aus den Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Nr. 7, 1887; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. VII Fig. 1.)

In der Sitzung vom 1. August 1885 habe ich der Kgl. Ges. der Wiss. eine Abhandlung „Ueber die Pyroelectricität des Turmalins“¹⁾ vorgelegt; dieselbe beschäftigt sich mit der Auffindung der quantitativen Beziehungen, welche zwischen der pyroelectrischen Ladung des Turmalins, der Temperatur der Erhitzung, der durch die Ausstrahlung bedingten Temperaturabnahme, der electricischen Leitungsfähigkeit seiner Oberfläche bestehen. Ich habe in dieser Arbeit eine Theorie der pyroelectrischen Erregung gegeben auf Grund der Annahme, dass die Molecüle des Turmalins in der Richtung seiner Axe eine permanente Polarität besitzen, sowie dass der Oberfläche desselben eine gewisse electricische Leitungsfähigkeit zukomme. Diese letztere gibt Veranlassung zu der Bildung einer electricischen Oberflächenschicht, welche der mit der molecularen Electricität äquivalenten Oberflächenbelegung gerade entgegengesetzt ist und daher die Wirkungen der letzteren für gewöhnlich compensirt. Der durch die Beobachtungen gegebene Verlauf der pyroelectrischen Ladung stand in der That mit den aus der angegebenen Hypothese entwickelten Gesetzen in solcher Uebereinstimmung, dass über die Möglichkeit der zu Grunde gelegten Annahme ein Zweifel nicht bestehen konnte. Ein entscheidender Beweis für die Richtigkeit derselben war aber nur dann gegeben, wenn es gelang, einen Turmalin wirklich permanent electricisch zu erhalten. Diese Aufgabe bildet den Gegenstand der Versuchsreihen, welche in dem ersten Abschnitt der folgenden Abhandlung mitgetheilt sind. Durch dieselben wird bewiesen, dass der Turmalin ein

1) Riecke, Gött. Nachr. 1885. p. 405. Wied. Ann. 28. p. 43. 1886.

permanent electrischer Körper ist, dessen electrisches Hauptmoment in die Richtung seiner Axe fällt.

Die in dem zweiten Abschnitt enthaltenen Versuchsreihen zeigen zunächst, dass die von dem Turmalin während der Abkühlung entwickelte Electricität stets dasselbe Zeichen besitzt. Die Betrachtung der in der früheren Abhandlung gegebenen Curven, welche die zeitliche Veränderung der Ladung bei freier Abkühlung darstellten, konnte zu der Annahme führen, dass die moleculare Electricität des Turmalins selbst während der Abkühlung erst zu- und dann wieder abnehme. Werden nun die beiden Enden des Turmalins mit Stanniol bekleidet und wird die entwickelte Electricität durch Ableitung der Belege immer wieder neutralisirt, so müsste eine Wiederabnahme der molecularen Ladung durch einen Wechsel im Zeichen der abgeleiteten Electricität sich verrathen; tritt ein solcher Wechsel nicht ein, so folgt daraus, dass die Entwicklung der molecularen Electricität während der Abkühlung stets in demselben Sinne fortschreitet.

Im dritten Abschnitte werden die im Vorhergehenden erwähnten Beobachtungen benutzt zu einer Prüfung des Gesetzes, welches in der früheren Abhandlung für die Entwicklung der Pyroelectricität bei vollkommen isolirender Oberfläche des Turmalins aufgestellt war.

Den Schluss bildet eine Zusammenstellung der bei den verschiedenen untersuchten Turmalinen beobachteten Ladungen.

I. Wenn ein Turmalin in einem Trockenkasten während mehrerer Stunden erhitzt worden ist, so erweist sich derselbe unmittelbar nach dem Herausnehmen stets unelectrisch. Will man die bei der Abkühlung hervortretende Polarität permanent erhalten, so muss man den Turmalin nach der Entfernung aus dem Trockenkasten in einen Raum versetzen, in welchem die Bildung einer leitenden Oberflächenschicht verhindert wird. Bis zu einem genügenden Grade ist dies der Fall unter der Glocke einer Luftpumpe, wenn die in derselben enthaltene Luft gut getrocknet, von Staub befreit

worden ist, und wenn eine schwache Verdünnung unter derselben hergestellt wird. Die benutzte Glocke hatte oben eine Oeffnung mit ebenem Rande, welche durch eine aufgeschliffene Glasplatte verschlossen werden konnte. An diese Platte war in excentrischer Stellung eine Schellacksäule angekittet, welche an ihrem unteren Ende mit zwei Haken versehen war. Die Turmaline wurden mit Hülfe von Coconfäden, welche um ihre Mitte und das obere Ende geschlungen waren, an diesen Haken aufgehängt, so dass sie frei in dem Raume der Glocke hingen. In dieser stand seitlich gegen die Mitte der Oeffnung verschoben ein gewöhnliches Goldblattelectroskop, dessen Divergenz einen Maassstab für die electriche Ladung des Turmalins lieferte. Die excentrische Befestigung der Schellacksäule machte es möglich, durch Drehen der Verschlussplatte den Turmalin dem Knopfe des Electroskops so weit zu nähern, dass er gerade über demselben hing, oder ihn in horizontalem Sinne um den Durchmesser der oberen Oeffnung von dem Electroskope zu entfernen. Der Raum des Recipienten wurde getrocknet durch wiederholtes Auspumpen und Zulassen von trockener Luft; ausserdem befand sich in demselben noch ein besonderes Trockengefäss, welches bei der Mehrzahl der Versuche mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt war; bei einigen Versuchen wurde statt dieser wasserfreie Phosphorsäure angewandt. Die Divergenz der Goldblätter wurde gemessen mit Hülfe eines ausserhalb der Glocke aufgestellten Glasmaassstabes. Die Stellen der Theilung, welche mit den Goldblättern des Electroskops zusammenfielen, wurden mit einem Fernrohr beobachtet, das in der Entfernung von einigen Metern aufgestellt war.

Die Beobachtungen beziehen sich auf sechs verschiedene Turmaline, einen von Brasilien, welcher im Folgenden mit B I bezeichnet werden möge, zwei von Elba E I und E II, einen von Snarum S I, einen von Kärnthen K, und einen von Mursinsk M I. Die Krystalle B I, E I und S I sind dieselben, welche bei der früheren Untersuchung benutzt und in der angeführten Arbeit beschrieben worden sind. Der Krystall E II hat ein Gewicht von 25,449 g und röthliche Farbe; er stellt eine strahlige Säule von einer Länge von 4 cm dar,

welche an dem einen Ende unregelmässig abgebrochen, an dem anderen von einer zur Säulenaxe senkrechten angeschliffenen Fläche begrenzt ist. Der Turmalin K hat ein Gewicht von 58,233 g, braune Farbe. Derselbe zeigt in sehr regelmässiger Ausbildung die zweite sechsseitige Säule, deren abwechselnde Kanten durch die 3 Flächen der ersten Säule abgestumpft sind. Am antilogen Ende finden sich die Flächen des Rhomboëders, wenn auch in unvollständiger Ausbildung; das analoge Ende zeigt eine muschlige Bruchfläche ziemlich senkrecht gegen die Säulenaxe. Der Turmalin M 1 hat ein Gewicht von 4,946 g, eine Länge von 1,8 cm. Er ist sammt-schwarz und stellt eine Säule dar von dreieckigem Querschnitte, aber mit stark gewölbten und gestreiften Seitenflächen; das eine Ende zeigt eine Geradendfläche, das andere eine muschlige Bruchfläche.

Es mögen nun die Protocolle der mit den einzelnen Turmalinen angestellten Versuche mitgetheilt werden; in all den Fällen, in welchen eine darauf bezügliche Angabe nicht gemacht ist, wurde der Raum des Recipienten mit concentrirter Schwefelsäure getrocknet. Die jeweilige Divergenz der Goldblätter des Electroskopes ist im Folgenden durch A bezeichnet und in Millimetern gemessen.

1. Turmalin B I.

Verstehen wir unter t_0 die Temperatur des Raumes, in welchem sich der Turmalin abkühlt, unter t_1 die Erhitzungstemperatur, so ist die Temperatur \bar{t} während der Abkühlung gegeben durch:

$$(\bar{t} - t_0) / (t_1 - t_0) = e^{-0,15 z}.$$

Hier bezeichnet z die Zeit, welcher die Mitteltemperatur \bar{t} entspricht. Es ist somit nach der Zeit von 20^m $(\bar{t} - t_0) / (t_1 - t_0) = 1/20$, nach Verfluss von 40^m gleich $1/400$. Im Mittel war bei den folgenden Versuchen $t_1 - t_0 = 88^\circ$; der Temperaturüberschuss des Turmalins über die Temperatur des umgebenden Raumes reducirte sich somit in 20^m auf 4,40°. in 30^m auf 0,22°.

11. Februar 1887. 1. Versuch.

Temperatur des Trockenkastens 106° . $11^h 25^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Verdünnung der Luft durch 3 Züge der Pumpe:

Zeit	$12^h 5^m$	12. 45.	3. 40.	4. 47.	7. 55.
A	21	21	19	18	17,5

12. Februar 1887. $11^h 15^m A = 8$ mm.

Luft in den Recipienten zugelassen:

 $12^h 45^m A = 7,5$ mm.

Die Prüfung mit einem Fechner'schen Electroskop gibt beide Enden entgegengesetzt electrisch.

14. Februar 1887. 2. Versuch.

Temperatur des Trockenkastens 98° . $12^h 17^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Verdünnung der Luft durch 3 Züge der Pumpe:

Zeit	$12^h 26^m$	12. 37.	2. 50.	3. 25.	4. 51.	6. 8.
A	17	17,3	12,8	11,8	10,6	9,6.

15. Februar 1887. $9^h 34^m A = 5,3$ mm. 12^h Der Turmalin aus dem Recipienten entfernt, zeigt bei der Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskop starke polare Electricität.

24. Februar 1887. 3. Versuch.

Temperatur des Trockenkastens 112° . $12^h 17^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.Verdünnung der Luft durch 3 Züge der Pumpe $12^h 23^m$ $A = 14,0$.

Weitere Verdünnung durch 3 Pumpenzüge:

Zeit	$12^h 26^m$	12. 35.	2. 12.	3. 17.	4. 49.	6. 15.
A	15,7	16,4	13,9	13,0	11,7	10,9.

Das untere Ende des Turmalins wird dem Knopfe des Electroskops aus der anfänglichen Entfernung von 3 cm auf $1\frac{1}{2}$ cm genähert:

Zeit	$6^h 18^m$	7. —	8. —	9. —
A	16,6	15,7	14,1	13,5.

25. Februar 1887. $9^h 29^m A = 4,6$ mm.Das untere Ende des Turmalins wird dem Knopfe des Electroskops auf 1 cm genähert $A = 6,7$ mm.

Der Turmalin wird von dem Knopfe des Electroskops so weit als möglich entfernt $A = 1$ mm.

Luft in den Recipienten eingelassen.

$12^h 1^m$ $A = 1$ mm bei grösster Distanz des Turmalins von dem Electroskop.

Bei Annäherung auf $\frac{1}{2}$ cm $A = 4,3$ mm.

Die Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskop ergibt das untere Ende stark positiv, das obere stark negativ electrisch.

4. Versuch.

28. Februar 1887.

Raum des Recipienten getrocknet mit wasserfreier Phosphorsäure.

Temperatur des Trockenkastens 107° .

$11^h 19^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Verdünnung der Luft durch 5 Züge der Pumpe.

Entfernung des unteren Endes des Turmalins von dem Knopfe des Electroskops $2\frac{1}{2}$ cm:

Zeit	$11^h 26^m$	11. 31.	11. 36.
A	17,4	19,2	19,0.

Weitere Verdünnung durch 5 Pumpenzüge:

Zeit	$11^h 41^m$	11. 45.	1. —	2. —	3. —	4. 20.	5. 15.	6. 14.	7. —	8. —	9. —
A	17,8	17,8	16,1	14,9	13,8	12,1	12,0	11,7	10,8	10,4	10,2.

1. März 1887. $9^h 30^m$ $A = 4,6$, $12^h 45^m$ $A = 3,3$.

Bei grösster Distanz des Turmalins von dem Knopfe des Electroskops $A = 2,1$; bei Annäherung des unteren Endes auf $\frac{1}{2}$ cm $A = 6,3$.

Luft in den Recipienten zugelassen.

5^h $A = 3,1$ mm bei Annäherung des unteren Endes des Turmalins auf $\frac{1}{2}$ cm.

$A = 1,3$ mm bei grösster Entfernung desselben von dem Knopfe des Electroskops.

Die Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskop ergibt das untere Ende positiv, das obere negativ electrisch.

5. Versuch.

2. März 1887.

Raum des Recipienten getrocknet mit wasserfreier Phosphorsäure.

Temperatur des Trockenkastens 110° .

11^h 45^m Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Entfernung des unteren Turmalinendes von dem Knopfe des Electroskops 4 cm:

Zeit	12 ^h 50 ^m	12.7	1.5.
A	8,4	10,8	9,8.

Verdünnung der Luft durch 2 Züge der Pumpe. Es bleibt $A = 9,8$ mm:

Zeit	2 ^h 0 ^m	4. —	5. 37.
A	8,4	6,6	4,9.

Weitere Verdünnung durch 2 Züge der Pumpe. Es sank A auf 4,6 mm.

Annäherung des unteren Turmalinendes an den Knopf des Electroskops auf eine Entfernung von 2 cm $A = 14,7$ mm:

Zeit	7 ^h 0 ^m	8. —	9. —
A	13,4	12,1	11,5.

3. März 1887. 9^h 27^m $A = 1,2$ mm.

Annäherung des unteren Turmalinendes an den Knopf des Electroskops auf $\frac{1}{2}$ cm $A = 6,5$ mm.

Bei der grössten möglichen Distanz $A = 1,2$ mm.

Luft zu dem Recipienten zugelassen.

12^h 28^m bei der grössten möglichen Entfernung $A = 1,1$ mm.

Bei Annäherung $A = 3,9$ mm.

Die Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskop ergab das untere Ende stark positiv, das obere stark negativ electricisch.

Die Resultate der 5 Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; innerhalb jeder einzelnen Reihe sind die Ausschläge A auf gleiche Entfernung des Turmalins von dem Electroskope reducirt. Die Bestimmung der Werthe von A für übereinstimmende Zeiten erfolgte mit Hülfe der Curven, durch welche die beobachteten zusammengehörigen Werthe der Zeit und der Divergenz A dargestellt werden. Die Zeit ist gerechnet von dem Momente der Herausnahme des Turmalins aus dem Trockenkasten an und ist in Stunden angegeben:

Zeit	A					Zeit	A				
0,2	21,3	17,5	24,0	—	28,7	6	17,9	9,5	16,5	12,0	14,5
0,4	21,8	17,1	25,0	17,8	33,1	8	17,6	—	14,3	11,1	12,6
1	21,2	16,0	23,3	17,0	31,1	10	—	—	—	10,3	10,8
2	20,5	13,9	21,0	16,0	26,3	20	—	5,5	6,0	5,0	—
4	19,1	11,0	18,3	14,0	20,2	24	7,6	—	—	3,6	—

2. Turmalin E I.

Die Abkühlungstemperatur ist bei diesem Turmalin bestimmt durch die Formel:

$$(\bar{t} - t_0)/(t_1 - t_0) = e^{-0,097 z}.$$

Der Temperaturüberschuss des Turmalins über die Temperatur seiner Umgebung sinkt hiernach in 30 Min. auf $1/20$, in 1 Stunde auf 0,003 des anfänglichen Werthes. Nun beträgt bei den folgenden Versuchen der Temperaturüberschuss zu Anfang 97° , er sinkt also in 30 Min. auf $4,4^\circ$, in 1 Stunde auf $0,3^\circ$.

1. Versuch.

9. Februar 1887.

Temperatur des Trockenkastens 104° .

$4^h 45^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Verdünnung der Luft durch 3 Züge der Pumpe.

10. Februar 1887. $9^h 30^m$ Turmalin über den Knopf des Electroskops gestellt. Entfernung des unteren Endes von dem Knopf 0,3 cm $A = 11,4$ mm.

Luft in den Recipienten zugelassen. $12^h A = 7,2$ mm.

2. Versuch.

23. Februar 1887.

Temperatur des Trockenkastens 111° .

$5^h 46^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Verdünnung der Luft durch 4 Züge der Pumpe.

$5^h 55^m A = 13,3$.

Weitere Verdünnung durch 2 Pumpenzüge:

Zeit	$6^h 1^m$	6. 6.	6. 17.	7. —	8. —	9. —
A	11,1	12,8	14,0	13,6	11,6	10,6.

24. Februar 1887. $9^h 30^m A = 1,9$.

Unteres Ende des Turmalins über dem Knopfe des Electroskops; Entfernung 1 cm.

Turmalin von dem Knopfe des Electroskops durch Drehen der Verschlussplatte möglichst weit entfernt $A = 1,1$.

Luft in den Recipienten eingelassen.

12^h 30^m Turmalin in der grössten Entfernung von dem Knopfe des Electroskops $A = 1,1$.

Turmalin über den Knopf desselben gestellt $A = 1,9$.

Der Turmalin wurde hierauf aus dem Recipienten herausgenommen und dem Knopfe eines anderen Electroskops bis auf eine Entfernung von wenigen Millimetern genähert, es ergab sich ein Ausschlag von etwa 10 mm. Das untere Ende des Turmalins war positiv electrisch.

3. Versuch.

25. Februar 1887.

Temperatur des Trockenkastens 111°.

12^h 10^m Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Verdünnung durch 3 Züge der Pumpe.

12^h 15^m $A = 6,6$ mm.

Weitere Verdünnung durch 3 Pumpenzüge.

Horizontale Entfernung des unteren Endes des Turmalins von dem Knopfe des Electroskops 1 $\frac{1}{2}$ cm:

Zeit	12 ^h 18 ^m	12, 25.	3. 34.	5. 6.	6. 8.
A	7,0	7,2	6,7	6,1	6,5.

Annäherung des Turmalins an das Electroskop bis auf eine horizontale Entfernung von 1 $\frac{1}{2}$ cm.

Zeit	6 ^h 14 ^m	7. —	8. —	9. —
A	9,4	9,1	8,8	8,5.

26. Februar 1886. 9^h 10^m $A = 2,5$.

Turmalin von dem Electroskop möglichst weit entfernt $A = 1,1$.

Genähert, sodass der Turmalin noch etwas über dem Knopfe des Electroskops stand $A = 4,8$ mm.

Luft in den Recipienten eingelassen.

Bei grösster Entfernung des Turmalins von dem Electroskop $A = 1,1$.

12^h 10^m Turmalin über den Knopf des Electroskops gestellt $A = 5,2$.

Die Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskop ergibt am unteren Ende positive Electricität.

4. Versuch.

1. März 1887.

Raum des Recipienten getrocknet mit wasserfreier Phosphorsäure.

Temperatur des Trockenkastens $118,5^{\circ}$.

$5^h 6^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Verdünnung der Luft durch 6 Züge der Pumpe.

$5^h 18^m$ $A = 12,6$.

Weitere Verdünnung durch 3 Pumpenzüge $A = 7,5$.

Zeit	$6^h 14^m$	7. 28.	9. —
A	8,3	7,4	6,8.

2. März 1887. $9^h 16^m$ $A = 1,0$.

Turmalin über den Knopf des Electroskops gestellt $A = 3,0$.

Luft in den Recipienten eingelassen.

Turmalin in grösster Entfernung von dem Electroskop.

$11^h 38^m$ $A = 0,7$.

Turmalin über den Knopf des Electroskops gestellt $A = 2,0$.

Die Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskop ergibt am unteren Ende positive, am oberen negative Electricität.

5. Versuch.

3. März 1887.

Raum des Recipienten getrocknet mit wasserfreier Phosphorsäure. Die Luft in demselben nicht verdünnt.

Temperatur des Trockenkastens $124,5^{\circ}$.

$12^h 34^m$ Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Zeit	$12^h 43^m$	12. 50.	3. 9.	6. 10.
A	8,2	9,3	5,0	3,2.

Turmalin halb über den Knopf des Electroskops gestellt $A = 9,2$.

Zeit	7^h —	8. —	9. —
A	8,8	8,5	8,2.

4. März 1884. $9^h 35^m$ $A = 0,8$ mm.

Turmalin über den Knopf des Electroskops gestellt $A = 2,0$.

Turmalin in die grösste Entfernung von dem Electroskop gebracht $A = 4,4$; bei der Entfernung gingen die Blätter des Electroskops erst zusammen, dann wieder auseinander.

Die Verschlussplatte wird mit dem Turmalin weggenommen und das Electroskop entladen; hierauf die Platte wieder aufgesetzt und der Turmalin über den Knopf des Electroskops gestellt.

9^h 43^m $A = 8,1$.

Bei grösster Entfernung des Turmalins von dem Electroskop $A = 0,9$.

11^h 52^m $A = 6,5$.

Turmalin in die grösste Entfernung von dem Electroskop gebracht $A = 0,5$.

12^h 47^m $A = 5,4$.

Die Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskop ergab am unteren Ende starke positive Electricität.

Die Resultate der Versuche 2—5 sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; dabei sind nur diejenigen Beobachtungen berücksichtigt, welche nach Herstellung der bleibenden Verdünnung der Luft angestellt worden sind. Die Zeit ist von dem Augenblick der Herausnahme des Turmalins an in Stunden gerechnet. Innerhalb einer Beobachtungsreihe sind die Ausschläge auf gleiche Entfernung zwischen Turmalin und Electroskop reducirt.

Zeit	A				Zeit	A			
0,5	12,9	12,8	9,0	28,0	7	—	9,1	—	8,6
1	12,0	12,5	8,6	26,0	9	—	8,5	—	8,0
2	10,8	12,1	7,5	18,3	15	0,8	3,5	0,3	—
3	9,8	11,5	—	12,9	21	—	1,5	—	—
5	—	10,2	5,8	9,8	24	—	—	—	5,4

3. Turmalin S I.

Für die Temperatur während der Abkühlung gilt die Formel:

$$(\bar{t} - t_0)/(t_1 - t_0) = e^{-0,06z}.$$

Die Temperaturdifferenz sinkt in 50^m auf $1/20$, in 1^h 40^m auf $1/500$ des anfänglichen Werthes.

15. Februar 1887.

1. Versuch.

Temperatur des Trockenkastens 112°.

3^h 9^m Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Verdünnung der Luft durch 3 Züge der Pumpe:

Zeit	3 ^h 25 ^m	3. 48.	5. 15.	6. 5.
A	15,9	21,8	19,2	16,8.

57^m

16. Februar 1887. Der Turmalin wird senkrecht über den Knopf des Electroskops gestellt.

9^h 20^m $A = 3,3$.

Luft in den Recipienten eingelassen. 11^h 45^m ergibt die Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskop am analogen Ende starke negative Electricität.

16. Februar 1887. 2. Versuch.

Temperatur des Trockenkastens 110°.

4^h 10^m Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Verdünnung der Luft durch 4 Züge der Pumpe.

4^h 25^m $A = 13,8$.

Weitere Verdünnung durch 4 Pumpenzüge:

Zeit	4 ^h 35 ^m	5. 45.	9. 2.
A	18,2	20,7	14,1.

17. Februar 1887. 9^h 13^m $A = 3,3$.

Turmalin über den Knopf des Electroskops gestellt; Abstand des unteren Endes von dem Knopfe 2 cm; $A = 6,3$.

Luft in den Recipienten eingelassen.

11^h 58^m $A = 3,0$.

Die Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskop ergibt am analogen Ende negative Electricität.

Fassen wir die Beobachtungen in ähnlicher Weise zusammen wie die früheren, so ergibt sich die Tabelle:

Zeit	0,4	1	2	3	5	20
A	18,0	22,9	19,7	16,8		
	18,2	21,8	19,9	17,9	14,0	3,0.

4. Turmalin E II.

Die Abkühlungsconstante kann gleich 0,085 gesetzt werden, die Temperaturdifferenz sinkt dann in 40 Min. auf $\frac{1}{30}$, in 75 Min. auf $\frac{1}{500}$ des anfänglichen Werthes.

14. Februar 1887.

Temperatur des Trockenkastens 110°.

12^h 34^m Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Zeit	12 ^h 45 ^m	2. 10.	3. 5.	5. 7.	6. 7.
A	6,2	9,5	8,0	6,4	6,0.

18. Febr. 1887. 11^h 45^m bei der Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskop zeigt der Krystall am unteren Ende starke negative Electricität.

Aus der graphischen Darstellung der vorhergehenden Beobachtungen ergibt sich für den Gang der Ladung die Tabelle:

Zeit	0,4	1	2	4	6
A	10,0	10,4	8,7	6,8	5,9.

5. Turmalin K.

Die Abkühlungsconstante ist gleich 0,05; in 60 Min. sinkt der Temperaturüberschuss auf $\frac{1}{20}$, in 2 Stunden auf $\frac{1}{100}$ des anfänglichen Betrages.

22. Februar 1887.

Temperatur des Trockenkastens 109°.

12^h 36^m Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Verdünnung der Luft durch 3 Züge der Pumpe.

Zeit	12 ^h 54 ^m	1. —	3. 22.	4. —	5. 10	6. 16.	7. 30.
A	15,8	19,7	20,2	18,8	16,8	15,2	14,3.

23. Februar 1887. 9^h 16^m $A = 3,0$.

In der grössten Entfernung des Turmalins von dem Electroskope $A = 1,4$.

Luft in den Recipienten zugelassen.

Turmalin über den Knopf des Electroskops gestellt.

12^h 34^m $A = 5,0$.

Bei grösster Entfernung von dem Electroskop $A = 1,5$. Die Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskop ergab an der unteren Fläche starke negative, an dem oberen antilogen Ende starke positive Electricität.

Für den zeitlichen Verlauf der Ladung ergibt sich die Tabelle:

Zeit	0,4	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	24,0
A	19,1	24,6	22,9	17,6	15,0	13,5	3,5.

6. Turmalin M I.

Setzt man die Abkühlungsconstante gleich 0,17, so ergibt sich, dass der Temperaturüberschuss in 20 Min. auf $\frac{1}{30}$, in 30 Min. auf $\frac{1}{200}$ des anfänglichen Betrages sinkt.

19. Februar 1887.

Temperatur des Trockenkastens 102°.

11^h 39^m Turmalin aus dem Kasten herausgenommen.

Zeit	11 ^h 45 ^m	11. 57.	12. 12.	12. 19.
A	2,8	2,9	1,5	1,1

Um 5 Uhr gab die Prüfung mit dem Fechner'schen Electroskope noch eine sehr schwache polare Ladung zu erkennen.

Zum Schluss mögen noch für die sechs untersuchten Turmaline die Zeiten, in welchen die anfänglich vorhandene Temperaturdifferenz auf den Betrag von $\frac{1}{2}^{\circ}$ herabsinkt zusammengestellt werden mit den grössten Zeiträumen, nach deren Verfluss die polare Ladung der Turmaline mit Hülfe des Fechner'schen Electroskops nachgewiesen wurde:

Abkühlungszeit	0,58	0,85	1,4	1,0	1,7	0,48
Zeit der Prüfung mit dem Electroskop]	30	24	21	23	24	5,5.

Die Zeiten sind in Stunden angegeben.

II. Wir gehen nun über zu der zweiten Beobachtungsreihe, durch welche zunächst nachgewiesen werden sollte, dass das Zeichen der entwickelten Electricität während der ganzen Abkühlung dasselbe bleibt.

Bei diesen Versuchen wurde ein Fechner'sches Electroskop benutzt; die Zamboni'sche Säule, welche zur Ladung der Platten diente, befand sich im Inneren einer mit einem Schlitz versehenen Glasröhre. Der eine Pol derselben war zur Erde abgeleitet, der andere wurde gebildet durch eine schmale Messingplatte, welche an einer beliebigen Stelle der Säule durch den Schlitz hindurch zwischen die Platten geschoben werden konnte. Es war auf diese Weise leicht, dem Electroskop die für die Ausführung der Versuche passende Empfindlichkeit zu geben. Die Platten der Säule wurden mit Hülfe eines an einem einarmigen Hebel wirkenden Gewichts mit constantem Druck zusammengepresst. Von den Platten des Electroskops war die eine verbunden mit dem positiven Pole der Säule, die andere zur Erde abgeleitet.

Die zu untersuchenden Turmaline wurden an ihren Enden mit Stanniol überzogen. Wenn dieselben nach genügender Erhitzung aus dem Trockenkasten herausgenommen waren, so wurde das negativ electrische Ende mit dem Knopfe des Electroskops in leitende Verbindung gebracht, während das andere nach der Erde abgeleitet wurde. Dies geschah

bei dem zweiten und dritten der im Folgenden angeführten Versuche so, dass das untere negative Ende des Turmalins direct an den Knopf des Electroskops angelegt wurde, während das andere von der Klemme eines mit der Gasleitung durch einen Draht verbundenen Messingstatives gehalten war. Bei den Versuchen 4, 5, 6, 10 und 12 wurde das untere Ende des Turmalins mit einem Drahte verbunden, welcher, in der Verlängerung der Axe liegend, an seinem Ende eine kleine Schale von Messing trug; das obere Ende des Turmalins wurde mit einer Messingzange gefasst und der Turmalin mit dieser an dem Stativ befestigt. Die an dem Ende des Drahtes befindliche Messingschale wurde durch Herabschieben der Stativklammer federnd gegen den Knopf des Electroskops gedrückt. Bei den übrigen Versuchen war das obere Ende der Krystalle mit Spiraldrähten verbunden, welche oben hakenförmig umgebogen waren. Mit den Haken wurden die Krystalle an den Arm des Statives gehängt, während die an den unteren Enden befindlichen Messingschalen sich infolge der Dehnung des Drahtes auf den Knopf des Electroskops aufsetzten.

Es wurde zunächst bestätigt, dass bei der Abkühlung der erhitzten Turmaline die Ausschläge des Aluminiumblattes stets nach der Seite der positiven Electrode hin erfolgten, dass also in der That während derselben die entwickelte Electricität stets dasselbe Zeichen besitzt.

Die Empfindlichkeit des Electroskops war so regulirt, dass nach einiger Zeit das Aluminiumblatt desselben an die positive Electrode anschlug. Die in dem Blatte befindliche negative Electricität strömte dann nach der Erde ab, während dasselbe gleichzeitig eine positive Ladung annahm, welche einen schwachen Ausschlag nach der anderen Electrode hin bewirkte. Die fortschreitende Entwicklung der Electricität des sich abkühlenden Turmalins erzeugte aber sofort eine abermalige negative Ladung des Blattes, und nach einiger Zeit erfolgte ein neues Anschlagen desselben an die positive Electrode. Man sieht, dass ebenso wie bei den Beobachtungen von Gaugain die Zahl der Entladungen ein Maass für die Menge der entwickelten Electricität bildet.

Es wurden nun die Anschläge des Aluminiumblattes an die positive Electrode gezählt und die Zeiten beobachtet, zu welchen dieselben erfolgten.

Die Beobachtungen beziehen sich auf 13 Krystalle, von welchen 6 aus Brasilien BI—BVI, 1 aus Elba EIII, 1 aus Snarum SII, 5 von Mursinsk stammen. Von den letzteren sind MIa und M Ib Bruchstücke des Krystalls MI, welcher schon bei den vorhergehenden Versuchen benutzt worden ist.

Es mögen zunächst die Gewichte und Längen der Krystalle zusammengestellt werden.

Turmalin		BI	BII	BIII	BIV	BV	BVI	EIII
Gewicht, g		6,473	8,259	8,873	4,370	3,773	2,260	1,380
Länge, cm		4,26	4,39	2,87	2,85	2,20	1,66	1,85
Turmalin		SII	MIa	M Ib	MII	MIII	MIV	
Gewicht, g		21,348	2,782	2,164	4,107	3,561	2,995	
Länge, cm		5,23	1,60	1,25	1,65	1,71	1,18	

In den folgenden Tabellen sind die Beobachtungen zusammengestellt; dabei bezeichnet e die Anzahl der Anschläge des Aluminiumblattes an die positive Electrode, z die Zeit in Minuten, T die Temperatur, bis zu welcher der Turmalin erhitzt worden war.

$T = 101^{\circ}$.

Turmalin BI.

e	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
z	0,52	0,72	0,92	1,13	1,26	1,59	1,84	2,09	2,37	2,67	2,98	3,32	3,68
e	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
z	4,10	4,52	5,00	5,55	6,16	6,89	7,75	8,81	10,17	12,07	14,99	21,56	

Turmalin B II.

Beobach- tungsreihe	T	e	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2	104		0,50	0,65	0,82	1,02	1,22	1,40	1,60	1,80	2,00	2,21	2,44
3	104	z		0,82	0,97	1,17	1,37	1,52	1,70	1,99	2,18	2,40	2,63
4	101		0,52	0,67	0,82	0,97	1,11	1,25	1,39	1,53	1,68	1,83	2,03
		e	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
2	104		2,67	2,92	3,16	3,42	3,70	4,00	4,33	4,69	5,07	5,45	5,90
3	104	z	2,85	3,10	3,31	3,62	3,91	4,23	4,55	4,90	5,27	5,62	6,12
4	101		2,22	2,40	2,60	2,82	3,03	3,27	3,51	3,69	4,10	4,42	4,78
		e	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
2	104		6,38	6,93	7,53	8,20	8,97	9,87	10,90	12,22	13,86	16,20	20,20
3	104	z	6,61	7,15	7,74	8,43	9,18	10,00	11,06	12,34	14,04	16,19	26,92
4	101		5,17	5,64	6,17	6,77	7,45	8,24	9,18	10,42	12,09	14,57	18,69

Turmalin B III.

Beobach- tungsreihe	T	e	1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	108,5		0,45	0,54	0,62	0,72	0,81	0,90	1,00	1,13	1,25
6	107	z	0,43	0,52	0,60	0,70	0,80	0,94	1,06	1,19	1,33
		e	10	11	12	13	14	15	16	17	18
5	108,5		1,43	1,58	1,73	1,92	2,11	2,32	2,55	2,82	3,11
6	107	z	1,48	1,64	1,80	1,99	2,21	2,44	2,69	2,97	3,29
		e	19	20	21	22	23	24	25	26	
5	108,5		3,46	3,87	4,36	4,98	5,82	7,02	9,05	13,60	
6	107	z	3,67	4,01	4,60	5,23	6,10	7,34	9,67	14,75	

Turmalin B IV.

Beobach- tungsreihe	T	e	1	2	3	4	5	6	7	8	9
7	106,5		—	0,38	0,47	0,57	0,67	0,78	0,90	1,02	—
8	104,5	z	0,33	0,41	0,49	0,58	0,68	0,79	0,90	1,02	1,15
		e	10	11	12	13	14	15	16	17	18
7	106,5		1,30	1,47	1,63	1,82	2,02	2,22	2,47	2,74	3,04
8	104,5	z	1,29	1,44	1,59	1,76	1,95	2,17	2,40	2,67	2,97
		e	19	20	21	22	23	24	25	26	27
7	106,5		3,37	3,75	4,20	4,75	5,39	6,25	7,38	9,20	13,64
8	104,5	z	3,32	3,73	4,22	4,82	5,61	6,79	8,68	—	—

T = 104,5°.

Turmalin B V.

e	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
z	0,33	0,40	0,49	0,58	0,68	0,79	0,94	1,07	1,20	1,35	1,50	1,64	1,82
e	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
z	2,01	2,22	2,46	2,73	3,04	3,40	3,84	4,60	5,14	6,19	8,67	12,80	

T = 111°.

Turmalin B VI.

e	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
z		0,43	0,50	0,57	0,65	0,75	0,85	0,97	1,10	1,22	1,37	1,53
e	13	14	15	16	17	18	19	20	21			
z	1,72	1,92	2,15	2,43	2,87	3,32	3,97	5,03	7,17			

T = 104°.

Turmalin E III.

e	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
z	0,47	0,62	0,80	0,98	1,19	1,43	1,70	2,02	2,37	2,82
e	11	12	13	14	15					
z	3,34	4,08	5,15	7,28	15,47					

T = 107°.

Turmalin S II.

e	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
z	1,58	2,50	3,30	4,05	4,76	5,47	6,14	6,89	7,60	8,37
e	11	12	13	14	15	16	17	18		
z	9,12	9,97	10,84	11,84	12,90	14,12	15,59	18,25		

Turmalin M Ia.

Beobach- tungsreihe	<i>T</i>	<i>e</i>	1	2	3	4	5	6	7
13	107		0,35	0,60	0,90	1,21	1,55	1,93	2,32
14	102	<i>z</i>	0,31	0,53	0,80	1,12	1,45	1,83	2,25
		<i>e</i>	8	9	10	11	12	13	14
13	107		2,74	3,21	3,75	4,45	5,28	6,38	8,32
14	102	<i>z</i>	2,70	3,20	3,80	4,52	5,43	6,73	9,03

 $T = 101^{\circ}$.

Turmalin M Ib.

<i>e</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<i>z</i>	0,42	0,55	0,68	0,82	0,97	1,13	1,29	1,47	1,65	1,85	2,06	2,28	2,52
<i>e</i>	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
<i>z</i>	2,78	3,05	3,36	3,70	4,10	4,56	5,08	5,71	6,50	7,52	9,02	11,65	

Turmalin M II.

Beobach- tungsreihe	<i>T</i>	<i>e</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
16	107		0,47	0,59	0,71	0,83	0,95	1,09	1,21	1,35	1,49	1,63	1,77
17	101	<i>z</i>	0,47	0,59	0,72	0,85	0,99	1,12	1,25	1,40	1,55	1,70	1,85
		<i>e</i>	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
16	107		1,92	2,08	2,25	2,42	2,59	2,77	2,95	3,14	3,35	3,56	3,78
17	101	<i>z</i>	2,02	2,18	2,35	2,54	2,73	2,92	3,12	3,33	3,57	3,80	4,05
		<i>e</i>	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
16	107		4,02	4,26	4,53	4,81	5,11	5,44	5,78	6,15	6,55	7,00	7,57
17	101	<i>z</i>	4,31	4,58	4,87	5,18	5,52	5,89	6,28	6,72	7,20	7,71	8,30
		<i>e</i>	34	35	36	37	38	39	40	41			
16	107		8,12	8,74	9,45	10,27	11,25	12,47	14,05	15,97			
17	101	<i>z</i>	9,08	9,89	10,84	12,01	13,51	15,65	19,23	—			

 $T = 109,5^{\circ}$.

Turmalin M III.

<i>e</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>z</i>	0,35	0,50	0,65	0,80	0,95	1,10	1,28	1,45	1,62	1,80	1,99
<i>e</i>	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
<i>z</i>	2,19	2,40	2,62	2,85	3,09	3,33	3,60	3,88	4,21	4,55	4,92
<i>e</i>	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
<i>z</i>	5,33	5,78	6,30	6,88	7,53	8,35	9,32	10,49	12,10	14,67	19,97

 $T = 107^{\circ}$.

Turmalin M IV.

<i>e</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<i>z</i>	0,27	0,43	0,58	0,74	0,91	1,10	1,26	1,43	1,64	1,84	2,05	2,27	2,51	2,75
<i>e</i>	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
<i>z</i>	3,02	3,31	3,62	3,96	4,35	4,76	5,23	5,78	6,41	7,17	8,12	9,34	11,22	14,67

III. Aus der früher von mir entwickelten Theorie der Pyroelectricität ergab sich, dass bei freier Abkühlung eines Turmalins die Ladung desselben wächst entsprechend dem Gesetze:

$$e = E(1 - e^{-az}).$$

Vorausgesetzt ist dabei, dass der Einfluss der oberflächlichen Leitung vernachlässigt werden kann. Es lässt sich annehmen, dass diese letztere Bedingung bei den vorhergehenden Versuchen in hinreichendem Maasse erfüllt ist. Dagegen ist von vornherein nicht zu übersehen, in wie weit das Gesetz der Abkühlung durch die mit dem Turmalin verbundenen Metalltheile modificirt wird. Jedenfalls war der Versuch gerechtfertigt, die vorhergehenden Beobachtungen zu der Prüfung des obigen Gesetzes zu verwenden; dabei ergab sich in der That, wenigstens für einen grossen Theil der Beobachtungen, eine vollständige Uebereinstimmung mit demselben.

Die Berechnung der Beobachtungen wurde ausgeführt mit Hülfe einer graphischen Darstellung der in den vorhergehenden Tabellen enthaltenen Werthe von e und z . Aus dieser ergab sich zunächst diejenige Electricitätsmenge, welche bei dem ersten Anschlag des Aluminiumblattes an die Electrode zur Entladung kam; mit Hülfe derselben wurde ferner die Grösse der ganzen schliesslich erreichten Ladung bestimmt. Zur Erleichterung der Rechnung wurden derselben die Werthe von e für eine Reihe von einfachen Werthen der Zeit z entnommen und mit Hülfe dieser die Constante a bestimmt. Die folgenden Tabellen enthalten die auf die angegebene Weise den Beobachtungen entnommenen Werthe von e , die daraus sich ergebenden Werthe von a und die mit dem Mittelwerth von a berechneten Werthe von e .

Turmalin.

$$\text{B I. } e = 26,8 \{1 - e^{-0,211 z}\}.$$

z	a	e beob.	e ber.	z	a	e beob.	e ber.
1	0,219	5,3	5,1	6	0,212	19,5	19,3
2	0,213	9,3	9,2	10	0,213	23,6	23,6
3	0,217	12,7	12,6	15	0,201	25,6	25,7
4	0,213	15,6	15,3	∞	—	26,8	—

B II.

$e =$	$35,4 \{1 - e^{-0,188 Z}\}$			$35,3 \{1 - e^{-0,165 Z}\}$			$36,0 \{1 - e^{-0,221 Z}\}$		
z	a	e beob.	e ber.	a	e beob.	e ber.	a	e beob.	e ber.
1	0,180	5,8	6,1	0,164	5,3	5,9	0,210	6,8	7,1
3	0,187	15,1	15,2	0,177	14,5	15,0	0,233	18,1	17,5
5	0,190	21,7	21,6	0,186	21,3	21,3	0,234	24,9	24,1
7	0,189	26,0	25,9	0,189	25,8	25,6	0,226	28,6	28,3
9	0,189	28,8	28,9	0,187	28,8	28,6	0,223	31,2	31,1
12	0,188	31,7	31,7	0,190	31,7	31,5	0,219	33,4	33,5
15	0,183	33,2	33,3	0,193	33,3	33,1	0,212	34,5	34,7
20	0,197	34,7	34,6	0,195	34,6	34,4	0,212	35,5	35,6
∞	—	35,4	—	—	35,3	—	—	36,0	—

B III.

$e =$	$30,1 \{1 - e^{-0,378 Z}\}$			$30,2 \{1 - e^{-0,379 Z}\}$		
z	a	e beob.	e ber.	a	e beob.	e ber.
0,5	—	5,1	5,2	—	5,2	5,2
1	0,420	10,3	9,5	0,412	10,1	9,5
2	0,405	16,7	16,0	0,410	16,8	16,0
4	0,395	23,9	23,5	0,381	23,6	23,6
6	0,337	26,7	27,0	0,350	26,7	27,1
8	0,331	28,0	28,6	0,342	28,2	28,7
12	—	29,3	29,8	—	29,4	29,9
∞	—	30,1	—	—	30,2	—

B IV.

$e =$	$28,8 \{1 - e^{-0,373 Z}\}$			$28,7 \{1 - e^{-0,382 Z}\}$		
z	a	e beob.	e ber.	a	e beob.	e ber.
0,5	—	4,8	4,9	—	4,8	5,0
1	0,394	9,4	9,0	0,406	9,6	9,1
2	0,386	15,4	15,1	0,409	15,9	15,3
4	0,368	22,1	22,3	0,375	22,4	22,5
6	0,343	25,1	25,7	0,345	25,1	25,8
10	—	27,7	28,1	—	27,5	28,1
∞	—	28,8	—	—	28,7	—

B V. $e = 27,4 \{1 - e^{-0,409 Z}\}$.

z	a	e beob.	e ber.
0,5	—	4,7	5,0
1	0,417	9,3	9,2
2	0,429	15,8	15,3
4	0,412	22,1	22,1
6	0,377	24,5	25,0
10	—	26,2	26,9
∞	—	27,4	—

B VI. $e = 25,1 \{1 - e^{-0,525 Z}\}$.

z	a	e beob.	e ber.
0,5	—	5,4	5,8
1	0,580	10,8	10,2
2	0,580	17,4	16,3
4	0,500	21,7	22,0
6	0,440	23,3	24,0
10	—	24,7	25,0
∞	—	25,1	—

E III. $e = 16,5 \{1 - e^{-0,408 Z}\}$.

z	a	e beob.	e ber.
1	0,396	5,4	5,5
2	0,428	9,5	9,2
4	0,427	13,5	13,3
8	0,381	15,7	15,8
∞	—	16,5	—

S II. $e = 21,0 \{1 - e^{-0,105 Z}\}$.

z	a	e beob.	e ber.
2	—	2,8	4,0
4	0,077	5,6	7,2
8	0,092	11,0	11,0
12	0,116	15,8	15,8
16	0,135	18,6	17,1
20	—	20,0	18,4
∞	—	21,0	—

M I a. $e = 16,0 \{1 - e^{-0,240 Z}\}$.

z	a	e beob.	e ber.
1	0,227	3,0	3,5
2	0,245	6,1	6,3
3	0,255	8,6	8,5
5	0,268	11,9	11,7
8	0,250	14,0	13,6
∞	—	16,0	16,0

M I b. $e = 28,0 \{1 - e^{-0,203 Z}\}$.

z	a	e beob.	e ber.
1	0,286	6,9	7,1
2	0,302	12,7	12,4
3	0,305	16,8	16,4
5	0,278	21,0	21,5
7	0,297	24,5	24,4
10	0,293	26,5	26,5
∞	—	28,0	—

M II.

$e =$	$44,7 \{1 - e^{-0,109 Z}\}$			$42,5 \{1 - e^{-0,203 Z}\}$		
z	a	e beob.	e ber.	a	e beob.	e ber.
1	0,180	7,3	8,0	0,204	7,8	7,8
2	0,193	14,3	14,6	0,195	13,7	14,1
3	0,201	20,2	20,1	0,200	19,1	19,4
4	0,203	24,9	24,5	0,204	23,7	23,6
5	0,206	28,7	28,1	0,203	27,1	27,1
7	0,203	33,9	33,6	0,207	32,5	32,3
9	0,200	37,2	37,2	0,204	35,7	35,7
12	0,201	40,7	40,6	0,203	38,8	38,8
18	0,201	43,5	43,4	0,209	41,5	41,4
∞	—	44,7	—	—	42,5	—

M III. $e = 34,8 \{1 - e^{-0,221 Z}\}$.

z	a	e beob.	e ber.
1	0,207	6,5	6,9
2	0,220	12,4	12,4
3	0,227	17,2	16,9
4	0,228	20,8	20,4
5	0,228	23,7	23,3
7	0,224	27,6	27,4
10	0,223	31,1	31,0
15	0,214	33,4	33,5
∞	—	34,8	—

M IV. $e = 29,2 \{1 - e^{-0,242 Z}\}$.

z	a	e beob.	e ber.
1	0,214	5,6	6,2
2	0,242	11,3	11,2
3	0,249	15,4	15,1
4	0,250	18,5	18,1
6	0,250	22,8	22,4
10	0,250	26,8	26,6
∞	—	29,2	—

Multiplizieren wir die im Vorhergehenden bestimmten Maximalwerthe E der electrischen Ladungen mit den Längen der Turmaline, so repräsentiren diese Producte die electrischen Momente der Turmaline unter der Annahme, dass die ganze Ladung auf die Enden derselben concentrirt ist. Dividiren wir die Producte noch durch das Gewicht, so erhalten wir die electrischen Momente μ der Gewichtseinheit. Diese Grössen sind im Folgenden zusammengestellt mit Benutzung von Centimetern und Grammen als Einheiten:

	BI	BII	BIII	BIV	BV	BVI	EIII
E	26,8	35,6	30,1	28,7	27,4	25,1	16,5
μ	17,6	18,9	22,3	18,7	16,0	18,4	19,7
	SII	MIa	MIb	MII	MIII	MIV	
E	21,0	16,0	28,0	43,6	34,8	29,2	
μ	5,2	9,2	16,1	17,5	16,7	11,6	

Die den vorhergehenden Zahlen zu Grunde liegende electrische Einheit ist eine willkürliche. Um eine Vergleichung derselben mit absoluten Maassen zu ermöglichen, sei daran erinnert, dass sich aus den in meiner früheren Arbeit enthaltenen Resultaten für den Turmalin BI eine Endflächen-dichtigkeit von etwa 600 mm mg-Einheiten ergibt. Im cm-g-System würde diese Dichtigkeit 60 Einheiten betragen; ebenso gross würde dann das electrische Moment der Volumeinheit sein, und somit das electrische Moment der Gewichtseinheit etwa gleich 20 Einheiten des cm-g-Systems.

Bei der Betrachtung der für μ gefundenen Werthe fällt besonders auf die grosse Verschiedenheit der beiden Bruchstücke a und b des Turmalins MI, sowie die schwache Erregung des Turmalins SII, während bei den übrigen Turmalinen die Werthe von μ eine ziemliche Uebereinstimmung zeigen.

Durch die vorhergehenden Untersuchungen ist gezeigt, dass der Turmalin als ein Körper zu betrachten ist, dessen Molecüle in der Richtung der Axe eine permanente electrische Polarisation besitzen. Man wird geneigt sein, diese Vorstellung auf die übrigen pyroelectrischen Krystalle zu übertragen, also anzunehmen, dass die Mole-

cüle derselben mit einem im allgemeinen mehrpaarigen System electrischer Pole verbunden und gegeneinander in bestimmter Weise orientirt sind. Man wird dann weiter erwarten, dass die electrische Polarisation der Molecüle auf die physikalischen Eigenschaften der Krystalle einen gewissen Einfluss üben wird; dies wird insbesondere von den elastischen Eigenschaften derselben gelten. Diejenigen Relationen, welche sich aus der Annahme einer nach allen Richtungen gleichen Wirkung der Molecüle ergeben, können bei pyroelectrischen Krystallen nicht erfüllt sein. Nun ist nach den Untersuchungen meines verehrten Freundes Voigt:

$$\text{für Steinsalz} \quad b = 1,31 \times 10^6, \quad e = 1,29 \times 10^6$$

$$\text{für Flussspath} \quad b = 6,57 \times 10^6, \quad e = 5,59 \times 10^6$$

$$\text{für Beryll} \quad c_{13} = 6,74 \times 10^6, \quad c_{44} = 6,66 \times 10^6$$

$$c_{11} = 2,8 \times c_{12}$$

$$\text{für Bergkrystall} \quad c_{13} = 1,438 \times 10^6, \quad c_{44} = 5,823 \times 10^6$$

$$c_{11} = 1,22 \times c_{12}$$

Bei Abwesenheit polarer Wirkungen müssen die Beziehungen erfüllt sein:

$$b = e, \quad c_{13} = c_{44} \quad \text{und} \quad c_{11} = 3c_{12}.$$

Bei Steinsalz sind hiernach polare Kräfte nicht vorhanden, bei Beryll sind dieselben relativ schwach, bei Flussspath und Bergkrystall stark. Wenn nun auch die wenigen vorliegenden Thatsachen einen allgemeinen Schluss nicht gestatten, so verdient es doch bemerkt zu werden, dass in Uebereinstimmung hiermit bei Steinsalz eine pyroelectrische Erregung nicht beobachtet ist, während sie beim Beryll schwach, bei Flussspath und Bergkrystall verhältnissmässig stark ist.

Es möge endlich noch eine Thatsache erwähnt werden, welche wahrscheinlich all denjenigen aufgefallen ist, die sich mit der Bestäubung des Turmalins abgegeben haben, die Thatsache, dass der Staub der Oberfläche des Turmalins fest und lange anhaftet. Es ist dies wahrscheinlich eine Wirkung der Adhäsion, eingeleitet durch den Druck, mit welchem die Staubtheilchen gegen die Oberfläche des Turmalins gepresst

werden, so lange dieser electrisch wirksam ist. Ganz dasselbe Anhaften beobachtet man bei den auf einer Harztafel hergestellten Lichtenberg'schen Figuren, und es dürfte daher ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem Haften des Staubes und der im Vorhergehenden betrachteten Polarisation des Turmalins nicht bestehen.

In den beigegebenen Figuren sind die für die Turmaline B I, B II, M II angestellten Beobachtungsreihen 1, 2, 4 und 17 zusammengestellt mit den für diese Beobachtungen berechneten Curven.

Göttingen, 23. März 1887.

*X. Zur Kenntniss der Entstehungsweise
von Wasserstoffsuperoxyd an der Anode bei der
Electrolyse verdünnter Schwefelsäure;
von Franz Richarz.*

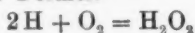
Bei grosser Stromdichtigkeit und niedriger Temperatur bildet sich in verdünnter Schwefelsäure an Platinanoden bekanntlich in grosser Menge eine Sauerstoff enthaltende Substanz von stark oxydirenden Eigenschaften, die in der Flüssigkeit gelöst bleibt, und von welcher Hr. Berthelot nachgewiesen hat¹⁾, dass sie in den meisten Fällen mit dem Hydrate der von ihm entdeckten Ueberschwefelsäure identisch ist. Das Anhydrid derselben, S_2O_7 , hat er in reinem Zustande dargestellt durch die Einwirkung der electrischen Entladung auf Schwefligsäure- oder auf Schwefelsäureanhydrid in Sauerstoff, und seine Zusammensetzung analytisch und synthetisch völlig sicher bestimmt. Nur bei grösserer Concentration der Säure, als etwa 60 Proc., fand Berthelot neben der Ueberschwefelsäure auch Wasserstoffsuperoxyd in der Flüssigkeit. In einer früheren Arbeit²⁾ habe ich eingehend untersucht, in welcher Weise die Bildung der ge-

1) Berthelot, Ann. de chim. et de phys. (5) 14. p. 345. 1878; (5) 21. p. 181. 1880; Compt. rend. 86. p. 71. 1878; 90. p. 269. 1880.

2) F. Richarz, Wied. Ann. 24. p. 183. 1885.

nannten Superoxyde und des im entwickelten Gase stets gleichzeitig auftretenden Ozon von Temperatur, Dauer des Stromschlusses, Stromdichtigkeit und Concentration der Säure abhängt. Ich fand Berthelot's Beobachtung in Bezug auf das Entstehen von H_2O_2 bei höheren Concentrationsgraden der Säure bestätigt. Um unter gleichen Verhältnissen hinreichend gleichbleibende Mengen der gebildeten Superoxyde zu erhalten, erwies es sich als nothwendig, beide als Electroden dienende Platindrähte, nicht getrennt durch ein Diaphragma, übereinander in einer Glasröhre anzubringen; bei Trennung derselben durch eine poröse Scheidewand oder Anbringung in den beiden Schenkeln eines U-Rohres machten es die electrolytische Wanderung der Schwefelsäure und die electriche Osmose unmöglich, die wesentlichen Bedingungen, deren Einfluss gerade ermittelt werden sollte, nach Willkür constant zu halten oder zu verändern. Obwohl es also bei der Form meines Gefässes von vornherein zweifelhaft sein konnte, an welcher Electrode die nachweisbaren Superoxyde entstanden waren, nahm ich als selbstverständlich an, dass dieselben von der Anode herrühren; und dass ich dies auch in Bezug auf das Wasserstoffsuperoxyd gethan habe, hat Hr. M. Traube mir kürzlich zum Vorwurf gemacht.¹⁾

Die früher allgemein angenommene Ansicht war, dass Wasserstoffsuperoxyd ausschliesslich durch Oxydation von Wasser entstehe; dass es auch durch Reduction molecularen Sauerstoffes nach der Formel:

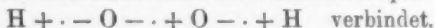


entstehen kann und entsteht, darauf hat meines Wissens zuerst Hr. Hoppe-Seyler²⁾ aufmerksam gemacht. Hr. M. Traube hat diese letztere Bildungsweise für manche Fälle nachgewiesen; so auch für die Electrolyse, durch welche an Kathoden aus edlen Metallen bei sehr schwachen Strömen H_2O_2 gebildet wird, wenn auf irgend eine Weise Sauerstoffmoleculé zugeführt werden, sei es vom positiven Pole her bei nicht getrennten Electroden, sei es durch Einblasen von atmosphärischer Luft. Dass bei sehr geringen electromoto-

1) M. Traube, Chem. Ber. 19. p. 1111. 1886.

2) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chem. 2. p. 25. 1878/1879.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXI.

rischen Kräften, welche eine sichtbare Wasserzersetzung hervorzubringen nicht im Stande sind, in lufthaltigem, angesäuertem Wasser der gelöste Sauerstoff an der Kathode reducirt wird, hat schon Hr. H. v. Helmholtz angenommen und durch diesen Vorgang erklärt, dass auch bei so geringen electromotorischen Kräften in sauerstoffhaltiger Flüssigkeit dauernde, sehr schwache Ströme, „Convectionsströme“, unterhalten werden können.¹⁾ Als Produkt jener Reduction nahm Hr. v. Helmholtz Wasser an; nach den Untersuchungen des Hrn. Traube dürfte es aber wahrscheinlich sein, dass dasselbe Wasserstoffsuperoxyd ist; bei der Bildung von Wasser muss man Trennung der beiden ein Molecül bildenden Sauerstoffatome annehmen, welche für die Bildung von H_2O_2 wegfällt. In Analogie mit den an den angeführten Stellen entwickelten Anschauungen würde man sich zu denken haben, dass electricisch neutraler Sauerstoff $O = \cdot \frac{+}{-} O$, dessen Atome gleiche, aber entgegengesetzte Ladungen haben, bei geringer Stromdichtigkeit die Kathode berühren kann, ohne jedoch von ihr angezogen zu werden, und an sie eine positive Ladungseinheit abgibt, eine negative erhält und sich dann mit zwei positiv geladenen Wasserstoffatomen zu Wasserstoffsuperoxyd:



Auf die von ihm nachgewiesene Bildungsweise führt Hr. Traube nun auch das von mir beobachtete Wasserstoffsuperoxyd zurück, indem er annimmt, dass der nöthige Sauerstoff von der Anode herüber diffundirt sei. Hr. Berthelot und ich fanden nun aber H_2O_2 nur bei Flüssigkeiten, welche mehr als 60 Proc. Säure enthielten; ferner war nicht nur meine Anode, sondern auch meine Kathode ein dünner Platindraht, damit die Reduction der gebildeten Ueberschwefelsäure möglichst gering sei, sodass also die Stromdichtigkeit auch an der Kathode sehr gross war; Hr. Traube aber fand an derselben nur bei sehr verdünnter Säure und geringer Stromdichtigkeit H_2O_2 ; deshalb erschien es mir von vornherein als unwahrscheinlich, dass der gegen mich gerichtete

1) H. v. Helmholtz, Ber. d. Berl. Acad. 1873. p. 587; 1880. p. 285; 1883. p. 662; Pogg. Ann. 150. p. 483. 1873; Wied. Ann. 11. p. 737. 1880; Wissenschaftl. Abhandl. 1. p. 830; 917.

Vorwurf gerechtfertigt sei. Auch die Versuche von Hrn. Berthelot, bei welchen die Electroden durch eine poröse Thonzelle geschieden waren, konnten eine Sicherheit über die Herkunft des H_2O_2 nicht liefern; da Berthelot immer nur die den positiven Pol umgebende Flüssigkeit untersucht hat, war es nicht ausgeschlossen, dass das H_2O_2 an der Kathode gebildet und zur Anode nur durch Diffusion gelangt sei. Um daher eine völlige Entscheidung zu gewinnen, habe ich neue Versuche über diesen Punkt angestellt.

In chemischer Hinsicht kam es darauf an, H_2O_2 nachzuweisen bei gleichzeitiger Anwesenheit von S_2O_7 und viel Schwefelsäure. Ausgeschlossen sind, als sowohl durch H_2O_2 wie durch S_2O_7 eintretend die Bläuung von Jodkaliumstärke, die Entfärbung von Indigosulfosäure und die so ausserordentlich empfindliche Tetramethylparaphenylendiaminreaction, welche Hr. Wurster bei seinen Untersuchungen über den activen Sauerstoff¹⁾ mit ausgezeichnetem Erfolg benutzt hat. In meiner früheren Arbeit habe ich mich nur der Entfärbung von übermangansaurem Kalium als Kennzeichen der Anwesenheit von H_2O_2 bedient; S_2O_7 bewirkt dieselbe nicht; einzige Bedingung ist, dass die Flüssigkeit, die man prüft, nicht mehr als etwa 50 Proc. Säure enthält, was man, wenn nöthig, also durch Wasserzusatz bewirken muss. Um auch in dieser Beziehung grössere Sicherheit zu gewinnen, sah ich mich noch nach einer anderen, unter den bezeichneten Verhältnissen ebenso empfindlichen Reaction auf H_2O_2 um. Die von Hrn. Berthelot angegebene Fällung von Calciumsuperoxyd aus Kalkwasser durch H_2O_2 erfolgt nur in alkalischer Flüssigkeit; die Neutralisirung aber macht, abgesehen von ihrer Umständlichkeit durch die nothwendige Verdünnung die Reaction unempfindlich. Eine andere Reaction, welche durch H_2O_2 , nicht aber durch S_2O_7 hervorgerufen wird, ist die Bildung der hypothetischen Ueberchromsäure²⁾ in einer mit wenig Schwefelsäure versetzten Lösung von Kaliumbichromat; in Aethyläther löst sich dieselbe mit intensiv blauer Farbe. Da diese Reaction durch die Anwesenheit von viel Schwefel-

1) C. Wurster, Chem. Ber. 19. p. 3195. 1886; 20. p. 256. 1887.

2) Vgl. Moissan, Compt. rend. 97. p. 96. 1883.

säure gehindert wird, verliert sie für den vorliegenden Fall ganz erheblich an Empfindlichkeit. Bei einigermassen starkem Gehalte an Wasserstoffsuperoxyd wurde aber auch sie zur Controle herangezogen, und sie gelang dann stets bei Anwendung einer mittleren, jedesmal auszuprobirenden Menge der zu prüfenden Flüssigkeit, sodass man nicht zu wenig H_2O_2 und nicht zuviel H_2SO_4 zur Verwendung brachte. Von der Bichromatlösung darf immer nur sehr wenig zugesetzt werden, damit die Reaction gut gelingt. Alle diese Reagentien, auch das Kaliumpermanganat, werden an Empfindlichkeit weit übertroffen durch die Titansäure oder eines ihrer Salze, welche mit H_2O_2 einen intensiv gelb gefärbten Körper bilden, über dessen Natur in den letzten Jahren verschiedene Untersuchungen angestellt worden sind.¹⁾ Es sei hier nur erwähnt, dass derselbe unter eigener Entfärbung ebensoviel Kaliumpermanganat zerstört, wie das zu seiner Bildung verwendete H_2O_2 . Ich verdanke der Güte des Hrn. C. Friedheim eine für meine Zwecke weitaus hinreichende Quantität der seltenen Titansäure, deren Lösung in Schwefelsäure zur Reaction verwandt wurde; ein Zusatz von einem Tropfen dieser Lösung zu der zu prüfenden Flüssigkeit genügt zur Entscheidung. Indem ich mir durch Electrolyse 30procentiger Säure ausschliesslich Ueberschwefelsäure enthaltende Flüssigkeit herstellte, überzeugte ich mich, dass diese die Gelbfärbung nicht hervorbringt; das Erscheinen derselben wird ferner durch die Gegenwart von Schwefelsäure in beliebiger Concentration durchaus nicht gestört. Die Färbung wird auch nicht hervorgebracht durch salpetrige Säure; diese entfärbt im Gegentheil, wie ich durch einen Versuch constatirt habe, die gelbe Verbindung der Titansäure und des Wasserstoffsuperoxyds; somit ist auch ausgeschlossen, dass etwa der in der Flüssigkeit gelöste atmosphärische Stickstoff oder Ammoniak an der Anode zu salpetriger Säure oxydirt die Entfärbung des Permanganats bewirke. Wie erwähnt, übertrifft die Reaction mit Titansäure die mit Kaliumpermanganat an Empfindlichkeit; die Anwesenheit von H_2O_2 habe

1) Schön, Zeitschrift für analyt. Chem. 9. p. 41 u. 311. 1870. Piccini, Chem. Ber. 16. p. 1216. 1883. Weller, Chem. Ber. 15. p. 2599. 1882.

ich aber immer nur dann als erwiesen angenommen, wenn beide Reactionen eintraten.

Die quantitative Bestimmung des H_2O_2 geschah wie früher (l. c.) durch Titriren mit Permanganatlösung von genau bekanntem Gehalt; dadurch wurde alles H_2O_2 zerstört, und der Gehalt an S_2O_7 wurde sodann in derselben Flüssigkeit bestimmt, indem eine bekannte Menge Eisenvitriollösung zugesetzt und durch Zurücktitriren mit Permanganat gemessen wurde, wieviel derselben zu Eisenoxysulfat oxydirt war.¹⁾ Dass die Vornahme beider Bestimmungen nacheinander in derselben Flüssigkeit statthaft ist, ergab sich daraus, dass die Menge des gesammten disponiblen Sauerstoffs in einem gleichen Volumen der Flüssigkeit direct durch die Oxydation von Eisenvitriol bestimmt, so oft dies zur Controle geschah, stets gleich gefunden wurde der Summe des in obiger Weise einzeln nacheinander ermittelten disponiblen Sauerstoffs von H_2O_2 und S_2O_7 . Die im Folgenden angegebenen Zahlen bedeuten stets, wieviel Milligramme disponiblen Sauerstoffs in 1 ccm der Flüssigkeit unter der Form von H_2O_2 , resp. S_2O_7 enthalten waren; 0,01 mg konnte noch mit Sicherheit gemessen werden.

Um die Flüssigkeiten aus der Umgebung beider Electroden getrennt untersuchen zu können, wurden diese in den beiden Schenkeln eines U-Rohres von 1,5 cm innerem Durchmesser angebracht. Als positive Electrode diente ein Platindraht von 0,1 mm Dicke und 25 mm Länge; zur Zuleitung des Stromes wurde das eine Ende desselben um einen dickeren Platindraht gewickelt und dann die Berührungsstelle dieser beiden Drähte so in das Ende eines dünnen Glasröhrchens eingeschmolzen, dass nur der feine Draht mit der Flüssigkeit in Berührung kommen konnte. Als negative Electrode war, um den Widerstand nicht unnöthig zu vermehren, ein breites Platinblech gewählt. Um die Temperatur niedrig zu halten, wie es für reichliche Entwicklung der Superoxyde erforderlich ist, wurde das Zersetzungsgefäß mit klein-

1) Die Bestimmung der S_2O_7 durch Eisenvitriol ist derjenigen durch Jodkalium vorzuziehen, weil bei letzterer die Jodabscheidung beträchtliche Zeit erfordert und während dieser auch bereits die Schwefelsäure einen Theil des KJ zersetzt. Vgl. Mohr, Lehrb. d. Titrimethode, 5. Aufl. p. 301.

gestossenem Eise dicht umgeben. Durch eine in den Stromkreis eingeschaltete Tangentenbussole wurde die Stromintensität gemessen; dieselbe betrug meist etwa ein Ampère. Zunächst wurden die früheren Resultate, dass bei Säure von weniger als 60 Proc. Gehalt am positiven Pol kein H_2O_2 , aber in grosser Menge S_2O_7 gebildet wird, bestätigt gefunden. Sodann aber wurde bei mehreren Versuchen Säure von verschiedenem Gehalt an H_2SO_4 zwischen 65 und 80 Proc. benutzt, nach verschiedener Dauer des Schlusses wurde der Strom unterbrochen, 1 cbcm der Flüssigkeit entweder vom positiven oder vom negativen Pol mit der Pipette herausgenommen und untersucht. Nach kurzer Dauer des Stromschlusses, etwa 5 bis 10 Minuten, hatte sich am positiven Pol schon S_2O_7 , aber kein H_2O_2 gebildet. Nach $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde aber konnten schon ganz erhebliche Mengen Wasserstoffsuperoxyd neben der Ueberschwefelsäure nachgewiesen werden, während gleichzeitig die Flüssigkeit an der Kathode durchaus keine Wirkung auf Jodkaliumstärke, Indigolösung, Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat und Titansäure ergab. Damit ist also der sichere Nachweis geliefert, dass in der That unter den angeführten Umständen Wasserstoffsuperoxyd an der Anode gebildet wird. Ich gebe nachstehend einen Theil der Zahlenreihe eines derartigen Versuches wieder; die Concentration der Säure war 76 Proc., die Intensität 0,45 Ampère. Nach der endgültigen Unterbrechung des Stromes wurde ein grösserer Theil der Flüssigkeit von der Anode herausgenommen und sich selbst überlassen; die Zahlen von der vierten Reihe an zeigen, wie die spontane Zersetzung der Superoxyde verläuft:

	H_2O_2	S_2O_7	$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S}_2\text{O}_7$
Dauer des Stromes 5 Minuten	—	0,10	—
„ „ „ 15 „	Spur	0,30	—
„ „ „ 2 Stunden	0,50	1,57	0,3
Die sich selbst überlassene Flüssigkeit, nach 2 Tagen	0,46	0,63	0,7
„ 6 „	0,42	0,31	1,4
„ 10 „	0,40	0,13	3,1
„ 15 „	0,28	0,05	5,6
„ 20 „	0,20	0,02	10,0

Die sehr viel grössere Stabilität des H_2O_2 gegenüber S_2O_7 ist bemerkenswerth; die Berthelot'sche Beobachtung, dass das Verhältniss $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}_2\text{O}_7$ bei der spontanen Zersetzung sich dem Werthe 2 näherte, habe ich in keinem Falle bestätigt gefunden. Es ist ferner ersichtlich, dass je nach der Dauer des Stromschlusses man für dasselbe Verhältniss, wie es während der Electrolyse selbst existirt, ganz verschiedene Werthe erhalten muss; die Zahlen, die ich in meiner früheren Arbeit erhielt¹⁾, haben daher nur für die dort angegebenen besonderen Verhältnisse Geltung. Für eine schnelle und reichliche Bildung von H_2O_2 an der Anode scheint *ceteris paribus* etwa 70procentige Säure am günstigsten zu sein.

Da nicht die Molecüle des Wassers selbst bei der Electrolyse zersetzt werden, und nach den sorgfältigen Untersuchungen von Hrn. Schöne²⁾ auch Wasserstoffsuperoxyd kein Electrolyt ist, muss man von vornherein es für wahrscheinlich halten, dass dasselbe nicht durch einen primären Vorgang an der Anode gebildet wird. Auch die von Hrn. M. Traube gefundene Bildung von H_2O_2 am negativen Pole geschieht nach seinen Untersuchungen³⁾ nicht unmittelbar durch die Electrolyse, sondern durch die Einwirkung des mit Wasserstoff beladenen Metalls auf den molecularen Sauerstoff. Veranlasst durch den Umstand, dass H_2O_2 erst gebildet wird, wenn die Flüssigkeit bereits S_2O_7 enthält, hat Hr. Berthelot die Ansicht ausgesprochen, dass H_2O_2 durch Electrolyse der S_2O_7 entsteht.⁴⁾ Da ich mir hiervon keine klare Vorstellung zu bilden im Stande war, suchte ich nach einer anderen Erklärung für das Auftreten von H_2O_2 an der Anode.

Wenn man durch Electrolyse verdünnterer Schwefelsäure sich eine stark S_2O_7 -haltige Flüssigkeit herstellt, so entwickelt sich in derselben spontan H_2O_2 , aber ausserordentlich viel langsamer, als bei der Electrolyse stark concentrirter Säure;

1) F. Richarz, l. c. p. 206.

2) Schöne, Lieb. Ann. 197. p. 137. 1879; G. Wiedemann, Electricität 2. p. 527. 1883.

3) M. Traube, Chem. Ber. 15. p. 2439. 1882.

4) Berthelot, Ann. de chim. et de phys. (5) 21. p. 190. 1880.

während z. B. in dem Versuche von p. 918 nach zweistündigem Stromschluss sich die Anzahl Moleküle H_2O_2 zu denen von S_2O_7 verhielt wie 0,3 zu 1, wurde in 40procentiger Säure, welche ursprünglich nur S_2O_7 enthielt, erst nach neuntägigem Stehen dasselbe Verhältniss durch spontane Bildung von H_2O_2 erreicht. Diese langsame freiwillige Bildung von Wasserstoffsuperoxyd konnte sehr gut zum Studium des Einflusses verschiedener Umstände auf dieselbe benutzt werden. Das bei der Electrolyse die Flüssigkeit an der Anode sättigende Sauerstoffgas ist nicht an der Bildung von H_2O_2 theilhaft; die freiwillige Entwicklung desselben in S_2O_7 -haltiger Säure ging ebenso schnell vor sich, wenn letztere sofort nach der Electrolyse unter der Luftpumpenglocke möglichst vom absorbirten Sauerstoff befreit und durch das Verweilen im Vacuum fortdauernd freigehalten wurde, wie wenn die Flüssigkeit sofort in ein fest verschlossenes Gefäss gebracht wurde. Auch die bei der Electrolyse beständig stattfindende Berührung der Ueberschwefelsäure mit der Platinelectrode ist nicht die Ursache der schnellen Entwicklung des H_2O_2 ; im Gegentheil entwickelt sich in Berührung mit einem Platinblech in S_2O_7 -haltiger 40procentiger Säure fast gar kein H_2O_2 , sowohl wenn das Platin ausgeglüht, als auch wenn es vorher mit Sauerstoff beladen war. Nebenbei werde bemerkt, dass bei dem ausgeglühten Blech die katalytische Zerstörung der Ueberschwefelsäure sehr viel schneller vor sich ging als bei dem mit Sauerstoff beladenen; es kann dies aber darauf beruhen, dass der Sauerstoff der S_2O_7 zur Oxydation der auf dem Platin verdichteten Flammengase verzehrt wird. Es darf somit weder das von der Flüssigkeit absorbirte Sauerstoffgas, noch die Berührung mit dem Platin zur Erklärung der schnellen Bildung von H_2O_2 bei der Electrolyse stark concentrirter Schwefelsäure herangezogen werden. Es blieb nur noch übrig, anzunehmen, dass dieselbe spontane Bildung von H_2O_2 aus S_2O_7 ohne Mitwirkung anderer Einflüsse, wie sie bei geringer Concentration sehr langsam vor sich geht, bei höherer Concentration mit grosser Schnelligkeit eintrete. Um dies zu entscheiden, musste ich mir stark concentrirte Säure herstellen, welche

anfänglich einen nicht zu geringen Gehalt an S_2O_7 , aber keinen an H_2O_2 besass. Unmittelbar durch Electrolyse war dies nicht möglich, da ja bald nach dem Auftreten von S_2O_7 bei derselben auch schon H_2O_2 erscheint; ich erreichte es aber in folgender Weise. Wieder wurde 40procentige Säure, welche Concentration nach meinen früheren Untersuchungen für die Bildung von S_2O_7 am günstigsten ist, durch Electrolyse stark überschwefelsäurehaltig gemacht. Nachdem die gänzliche Abwesenheit von H_2O_2 constatirt war, wurde diese Flüssigkeit, vorher gekühlt, durch sehr langsamen Zusatz von ebenfalls vorher gut abgekühlter concentrirter Schwefelsäure unter beständigem Umrühren auf ca. 70 Proc. Säuregehalt gebracht. Unmittelbar nach dem Mischen enthielt die Flüssigkeit noch kein H_2O_2 ; aber sofort nach demselben begann eine rapide Entwicklung desselben, welche ebenso schnell verlief, wie bei der Electrolyse ca. 70procentiger Säure. Die freiwillige Zersetzung macht natürlich nach einiger Zeit die Menge des Wasserstoffsuperoxyd wieder abnehmen. Ich lasse die Zahlen eines derartigen Versuches folgen.

	H_2O_2	S_2O_7	$H_2O_2:S_2O_7$
Unmittelbar nach dem Mischen . .	0	1,39	0
Eine halbe Stunde nach dem Mischen	0,23	1,14	0,2
4 Stunden " " "	0,92	0,39	2,4
1 Tag " " "	0,87	0,27	3,2
3 Tage " " "	0,66	0,17	3,9
7 " " " "	0,18	0	∞

Während der rapiden Umsetzung von S_2O_7 in H_2O_2 in den ersten 4 Stunden hat der Gesamtgehalt an activem Sauerstoff nur wenig abgenommen. — In Schwefelsäure von solcher Concentration kann also Ueberschwefelsäure nicht existiren, ohne in kurzer Zeit grosse Mengen von Wasserstoffsuperoxyd zu bilden; und es spricht kein Grund gegen die einfache Annahme, dass auch die Bildung von H_2O_2 an der Anode auf demselben rein chemischen Process beruht, welcher in der umgebenden Flüssigkeit nothwendig vor sich gehen muss, nachdem erst durch die Electrolyse S_2O_7 gebil-

det worden ist. Es bietet sich von selbst die Frage dar, welchem Endzustand wird sich der Gehalt der stark concentrirten Säure an H_2O_2 bei lange fortgesetzter Electrolyse nähern. Die Antwort liefert die nachstehende Versuchsreihe, welche mit Säure von ca. 68 Proc. und einer Intensität von etwa 1,1 Amp. angestellt worden ist.

		H_2O_2	S_2O_7	$\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}_2\text{O}_7$
Dauer des Stromes	1 Stunde . .	1,79	2,41	0,74
"	" 2 Stunden . .	4,49	3,04	1,5
"	" 3 " . .	5,49	3,69	1,5
"	" 4 " . .	5,51	4,28	1,3
"	" 5 " . .	5,43	4,57	1,2
Flüssigkeit sich selbst überlassen .				
nach einem Tag		5,98	2,92	2,0
nach drei Tagen		4,18	1,74	2,4

Die Menge des H_2O_2 nimmt also nach 3 Stunden Stromschluss nicht mehr weiter zu, wohl aber diejenige des S_2O_7 ; nach der endgültigen Unterbrechung des Stromes vermehrt sich dann aber noch wieder das Wasserstoffsperoxyd auf Kosten der Ueberschwefelsäure. Während der letzten 2 Stunden der Electrolyse, als die Flüssigkeit schon viel H_2O_2 enthielt, muss also von dem letzteren ebensoviel durch irgend einen Einfluss zerstört worden sein, als sich durch Umsetzung aus S_2O_7 neu bildete. Dies ist offenbar dem Einflusse des als Anion auftretenden SO_4 zuzuschreiben, welches nach Hrn. Schöne¹⁾ sich mit Wasserstoffsperoxyd zu SO_4H_2 und einem Sauerstoffmolecul zersetzt. Aber nach Schöne's Untersuchungen wird Wasserstoffsperoxyd, immer jedoch ohne selbst an der Stromleitung theilzunehmen, auch durch den an der Kathode nascirenden Wasserstoff zersetzt; und wir haben somit den merkwürdigen Fall, dass Wasserstoffsperoxyd durch secundäre Processe an jedem der beiden Pole bei der Electrolyse verdünnter Schwefelsäure entstehen und zerstört werden kann.

Die Bildung von Wasserstoffsperoxyd in überschwefelsäurehaltiger, verdünnter Schwefelsäure kann nur so erklärt

1) Schöne, l. c.

werden, dass von der Ueberschwefelsäure sich active Sauerstoffatome ablösen und das Wasser oxydiren. Wenn nach dem Zusatz von concentrirter H_2SO_4 zu der S_2O_7 -haltigen Säure die Entwicklung von H_2O_2 begann, war über der Flüssigkeit der Geruch von salpetriger Säure deutlich wahrzunehmen. Wurde diese Flüssigkeit auf den Boden einer grossen Flasche gegossen und in letztere hinein Papierstreifen gehängt, deren einer mit Metaphenylendiamin, der andere mit einer Mischung von Naphtylamin und Sulfanilsäure, den von Griess¹⁾ angegebenen Reagentien auf salpetrige Säure, befeuchtet war, so zeigten beide nach einigen Stunden die charakteristischen Färbungen, die durch N_2O_3 hervorgerufen werden: ein Beweis, dass auch an der Oberfläche der Flüssigkeit active Sauerstoffatome sich losreissen, um den Stickstoff der Luft zu oxydiren. Denn Ozon, welches von der Electrolyse her in der Flüssigkeit absorbirt vorhanden sein könnte, vermag den Stickstoff nicht zu oxydiren.²⁾ Der umgekehrte Process, die Bildung von Ueberschwefelsäure aus Wasserstoffsuperoxyd, findet nach Berthelot statt, wenn man wässrige Lösung des letzteren mit concentrirter Schwefelsäure mischt; dass hierbei activer Sauerstoff auftritt, ist ebenfalls nachgewiesen durch die Oxydation übergeleiteten Kohlenoxyds zu Kohlensäure.³⁾

Die Thatsache, dass Wasser durch activen Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd oxydirt wird, in Verbindung mit derjenigen, dass bei der Electrolyse eine directe Bildung von H_2O_2 an der Anode nicht stattfindet, bildet einen neuen unumstösslichen Beweis dafür, dass nicht die Molecüle des Wassers electrolysirt werden; wäre letzteres der Fall, so müssten ja einzelne Sauerstoffatome als Anion auftreten und durch diese das Wasser direct zu H_2O_2 oxydirt werden; da aber in Wirklichkeit SO_4 das Anion ist, so kann ausser der Bildung von O_2 und O_3 aus mehreren SO_4 -Gruppen primär nur Bildung von Ueberschwefelsäure stattfinden durch Verbindung einer SO_4 -Gruppe mit einer SO_3 -Gruppe.

1) Griess, Chem. Ber. 11. p. 624. 1878.

2) Carius, Lieb. Ann., 174. p. 1. 1874.

3) Baumann, Chem. Ber. 16. p. 2146. 1883.

Hr. M. Traube zieht aus seinem Nachweis, dass Wasserstoffsuperoxyd in manchen Fällen durch Reduction von molecularem Sauerstoff gebildet wird, den keineswegs zwingenden Schluss, dass es immer in dieser Weise entstehe. In Verfolgung dieser Ansicht erklärt er dann Wasserstoffsuperoxyd als die Verbindung von 2 Atomen Wasserstoff mit einem Sauerstoffmolecül; d. h. im Wasserstoffsuperoxyd sollen die beiden Sauerstoffatome wie im freien Molecül durch zwei Affinitäten aneinander gebunden sein; das Sauerstoffmolecül, in welchem die 2 Valenzen beider Atome sich gegenseitig binden, soll dann als Ganzes wieder 2 Valenzen besitzen, welche im Wasserstoffsuperoxyd durch die beiden Wasserstoffatome gesättigt seien. Um die oxydirenden Eigenschaften des H_2O_2 zu erklären, muss Hr. Traube aber andererseits auch wieder annehmen, dass durch die Vereinigung des Sauerstoffmolecüls mit den Wasserstoffatomen der innige Zusammenhalt der beiden Sauerstoffatome untereinander gelockert wird¹⁾, und gibt damit also doch mindestens einen Bruchtheil einer Affinität ihrer Bindung wieder auf. Hr. Traube nimmt ferner für alle Hyperoxyde, welche in H_2O_2 übergeführt werden können, an, dass in ihnen die beiden Sauerstoffatome als Molecül enthalten sind; alle diese müssen dann naturgemäss eine paare Anzahl von Sauerstoffatomen enthalten. In Gegensatz zu diesen stellt er die Hyperoxyde, welche am positiven Pol des galvanischen Stromes entstehen, die eine unpaare Zahl von Sauerstoffatomen besitzen, und welchen er die Fähigkeit H_2O_2 zu liefern abspricht. Nun ist aber Ueberschwefelsäure ein Superoxyd, welches einerseits an der Anode entsteht und eine unpaare Anzahl von Sauerstoffatomen enthält, andererseits aber auch Wasserstoffsuperoxyd zu bilden vermag. Es steht also das gegenseitige Verhalten von Ueberschwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd in schroffem Widerspruch mit den Consequenzen der Traube'schen Theorie von der Constitution des Wasserstoffsuperoxyds, welche den Atomen und Molecülen in Bezug auf ihre Valenzen noch mehr willkürliche Fähigkeiten zuschreibt, als dies bis jetzt schon geschehen ist.

Phys. Inst. d. Univ. Berlin, März 1887.

1) M. Traube, Chem. Ber. 19. p. 1113. 1886.

XI. Ueber die Gültigkeit des Joule'schen Gesetzes für Electrolyte; von Hans Jahn.

II. Mittheilung.

Die in der nachstehenden Mittheilung besprochenen Versuche sind schon vor längerer Zeit von mir auf Veranlassung meines verstorbenen Freundes Prof. v. Pebal ausgeführt worden. Das ursprüngliche Ziel derselben war, für eine Untersuchung über die Explosionswärme des electrolytisch abgeschiedenen Antimons, die Prof. v. Pebal vor meiner Uebersiedelung nach Graz ausgeführt hatte, eine Controle zu gewinnen. Wenn auch dieses Ziel nicht erreicht wurde, so ergab sich doch der experimentelle Beweis für eine in meiner ersten Mittheilung über das Joule'sche Gesetz aufgestellte Behauptung.¹⁾ Dasselbst war nämlich die Frage unentschieden geblieben, ob der auf die ausnahmslos beobachtete Polarisation entfallende Antheil der Stromenergie zur Wärmeentwicklung beiträgt oder nicht. Bei der Geringfügigkeit der Polarisation in Lösungen von Kupfersulfat und Zinksulfat zwischen Kupfer-, beziehungsweise Zinkelectroden konnte dieser Punkt nicht klar gestellt werden. Vollständig geeignet für den fraglichen Nachweis sind die Erscheinungen bei der Electrolyse salzsaurer Antimontrichloridlösungen zwischen Antimonelectroden, da die hierbei auftretende Polarisation relativ bedeutende Werthe erreichen kann.

Bekanntlich haben Gore und neuerdings auch Pfeiffer nachgewiesen, dass aus concentrirten Lösungen und bei Anwendung stärkerer Ströme das Antimon in einer explosiven Modifikation abgeschieden wird, die, wie Pfeiffer fand, mit der Concentration der Lösungen wechselnde Mengen von Antimontrichlorid enthält. Bei Anwendung verdünnter Lösungen und schwacher Ströme scheidet sich gewöhnliches Antimon ab. Da nun nach den Beobachtungen von Prof. v. Pebal²⁾ der Uebergang des explosiven Antimons in das

1) Jahn, Wied. Ann. 25. p. 49. 1885.

2) Es war mein lebhafter Wunsch, die Abhandlung meines auf so tragische Weise seinen Forschungen entrissenen Freundes aus den in dem

gewöhnliche von einem Energieverlust begleitet ist, der bei-
läufig 21 Calorien für 1 g Antimon entspricht, so musste
darauf Rücksicht genommen werden, dass bei der Ein-
tritts- und der Austrittsstelle des Stromes stets die gleiche
Antimonmodification vorhanden war, um alle durch chemische
oder physikalische Unterschiede etwa verursachten Energie-
differenzen thunlichst auszuschliessen.

Betreffs der Einzelheiten der angewendeten Methode, der
Anordnung und Aichung der Apparate sowie des Ganges
der Versuche sei auf die eingangs erwähnte Abhandlung
verwiesen. Es möge hier nur kurz daran erinnert werden,
dass sowohl die Stromintensität als auch die Potentialdiffe-
renz zwischen den beiden Electroden der im Bunsen'schen
Eiscalorimeter befindlichen Zersetzungszelle direct gemessen
wurde. Bezeichnet J die Intensität des Stromes, r den Wi-
derstand der Zersetzungszelle, p die am Schluss des Ver-
suches bestimmte electromotorische Kraft der Polarisation,
 iR die Potentialdifferenz an der Verzweigungsstelle, ϱ den
Widerstand der Leitung von dem Calorimeter zur Verzwei-
gungsstelle, so ist:

$$Jr + p = iR - J\varrho,$$

mithin ist die Stromenergie gegeben durch den Ausdruck:

$$J(Jr + p) = J(iR - J\varrho),$$

wo:

$$\varrho = 0,1 \text{ Ohm} \quad \text{zu setzen ist.}$$

Die Berechnung der Versuche wurde in folgender Weise
ausgeführt:

Schliesst man den Strom bei der Einschaltung von An-
timontrichloridlösung zwischen Antimonelectroden, so be-
obachtet man während der ersten 3—4 Minuten ein sehr
schnelles Abnehmen der Stromintensität und ein entsprechen-
des Ansteigen der Potentialdifferenz; von da ab nimmt die
Stromintensität zwar stetig aber langsam ab, so dass die Ab-
lesungen ohne Schwierigkeit auszuführen sind. Um nun für
die ersten 5 Minuten die Stromenergie möglichst genau zu

Nachlasse gefundenen Notizen zu reconstruieren und zur Veröffentlichung
zu bringen. Bei der Unvollständigkeit dieser Notizen, in denen nament-
lich Angaben über die benutzte Methode fehlen, erwies sich dieser Wunsch
leider als unerfüllbar.

ermitteln, wurden die beiden Galvanometer in genau gemessenen Zeitabständen, nämlich:

30 Sec., 150 Sec., 300 Sec.

nach dem Schliessen des Stromes abgelesen, und zwar wurden nur die Ablenkungen auf der einen Seite der Gleichgewichtslage bestimmt. Vor Beginn eines jeden Versuches wurde die Gleichgewichtslage der beiden Galvanometer durch einige Ablesungen controlirt.

Unter Zugrundelegung der so bestimmten 3 Werthe für die Stromenergie wurde der Anfangswerth der Energie berechnet. Bezeichnen wir nämlich die zu 3 Zeiten:

$$t, t_1, t_2$$

ermittelten Werthe der Stromenergie mit:

$$E, E_1, E_2,$$

so ist nach den von Bunsen¹⁾ für die Auflösung der 3 Gleichungen:

$E = E_0 + at + bt^2$, $E_1 = E_0 + at_1 + bt_1^2$, $E_2 = E_0 + at_2 + bt_2^2$,
gegebenen Rechnungsformeln im vorliegenden Falle:

$$E_0 = \frac{25 E - 9 E_1 + 2 E_2}{18}.$$

Dieser Werth E_0 wurde dann im Verein mit den beiden nach 150, beziehungsweise 300 Secunden gefundenen Daten benutzt, um die gesammte während der ersten 5 Minuten geleistete Stromarbeit mit Hülfe der Simpson'schen Regel zu berechnen. Dabei ist die Annahme gemacht, dass die drei durch die Beobachtungen festgelegten Punkte durch einen Parabelbogen mit einander verbunden sind, eine Annahme, die mit der Wirklichkeit nicht ganz übereinstimmen wird. Allein die dadurch verursachte Ungenauigkeit kann bei der Geringfügigkeit des so berechneten Flächenstückes gegenüber dem, welches dem weiteren Verlaufe der über mindestens 1 Stunde ausgedehnten Beobachtungen entspricht, nicht schwer ins Gewicht fallen.

Nach Verlauf der ersten 5 Minuten erfolgte, wie schon bemerkt wurde, die Abnahme der Stromintensität und die Zunahme der Potentialdifferenz so langsam, dass die Ab-

1) Bunsen, Gasometrische Methoden. II. Aufl. p. 66—67.

lesung der Galvanometer auf beiden Seiten der Gleichgewichtslage durch Umliegen des Stromes in denselben ohne jede Schwierigkeit durchzuführen war. Es wurden die beiden Galvanometer in regelmässigen Intervallen von 5 Minuten abgelesen und die gesammte Stromarbeit:

$$A = \int_t^T J(iR - J\varrho) dt$$

mit Hülfe der Simpson'schen Regel berechnet. Es musste jedoch bei der Beschaffenheit dieser Näherungsformel, die eine ungerade Anzahl von Beobachtungen voraussetzt, die letzte kurz vor dem Oeffnen des Stromes gemachte Beobachtung ausgeschaltet werden. Zur Berechnung der während der letzten 5 Minuten geleisteten Stromarbeit wurde die bekannte Archimedes'sche Regel benutzt.

Die Summe der so erhaltenen Energien wurde dann durch die Versuchszeit dividirt, um die mittlere der Zeiteinheit entsprechende Stromenergie zu erhalten.

Es wurden zunächst einige Versuche mit Antimonlösungen ausgeführt zwischen gleichartigen Electroden:

Bei der Electrolyse concentrirter Lösungen kamen also Electroden aus explosivem Antimon, bei der Electrolyse verdünnter Lösungen solche aus gewöhnlichem Antimon zur Verwendung.

In den nachfolgenden Tabellen bezeichnet:

t die in Minuten ausgedrückte, vom Moment des Stromschlusses bis zu der betreffenden Beobachtung verflossene Zeit.

φ den Ablenkungswinkel im Galvanometer T ,

ψ " " " " " G ,

φ_1 " " " " " T } bei Einschaltung

ψ_1 " " " " " G^1 } Normalwider-

C die electromotorische Kraft des Normalelementes,

δ den Ablenkungswinkel im Galvanometer G während der Einschaltung des Normalelementes,

$iR - J\varrho$ die Potentialdifferenz zwischen den beiden Electroden,

1) Galvanometer T diente zur Messung der Stromintensität, Galvanometer G zur Messung der Potentialdifferenz.

J die Stromintensität,

N den zur Aichung des Galvanometers T benutzten Normalwiderstand,

p die am Schluss des Versuches bestimmte electromotorische Kraft der Polarisation,

G das corrigirte Gewicht des von dem Calorimeter während des Wärmeausgleiches eingesaugten Quecksilbers,

W_h die G entsprechende Wärmemenge,

W_{ec} die während 1 Secunde entwickelte Wärmemenge,

E_0 den aus den drei ersten Beobachtungen berechneten Anfangswerth der Energie,

α die aus dem Joule'schen Gesetz:

$$W_{ec} = \alpha J(iR - J\varrho)$$

berechnete Constante.

Es wurde ein Versuch mit concentrirter Antimonchloridlösung zwischen Electroden aus explosivem Antimon ausgeführt. Ich benutzte hierzu eine 22 procentige Auflösung von reinem krystallisirten Antimontrichlorid in verdünnter Salzsäure. Die Electroden waren aus der gleichen Lösung durch Electrolyse hergestellt, sodass eine chemische Verschiedenheit zwischen dem an der Kathode sich abscheidenden und an der Anode sich auflösenden Antimon ausgeschlossen war. Als Stromgeber wurde ein Bunsen'sches Element benutzt.

Tabelle I. Versuchsdauer 1 Stunde.

t	$\text{tg } \varphi$	$\text{tg } \psi$	J Amp.	$iR - J\varrho$ Volt	$J(iR - J\varrho)$
0,5	0,071 41	0,10127	0,187 03	1,7208	0,321 83
2,5	0,021 33	0,10610	0,055 864	1,8169	0,101 5
5	0,014 806	0,10667	0,038 778	1,8284	0,070 901
10	0,012 881	0,10689	0,033 736	1,8327	0,061 828
15	0,012 061	0,10705	0,031 588	1,8356	0,057 983
20	0,011 607	0,10713	0,030 399	1,8372	0,055 85
25	0,011 136	0,10718	0,029 166	1,8382	0,053 612
30	0,010 804	0,10725	0,028 296	1,8395	0,052 051
35	0,010 499	0,10728	0,027 498	1,8401	0,050 598
40	0,010 249	0,10743	0,026 843	1,8427	0,049 463
45	0,010 042	0,10752	0,026 300	1,8443	0,048 506
50	0,009 806	0,10746	0,025 682	1,8433	0,047 341
55	0,009 626	0,10767	0,025 211	1,8470	0,046 565
59	0,009 529	0,10769	0,024 957	1,8473	0,046 103

$\text{tg } \varphi_1$	$\text{tg } \psi_1$	$\text{tg } \vartheta$	C Volt	N Ohm
0,007 543	0,10784	0,083 616	1,4353	93,76 6
p Volt	G Gramm	W_h Calor.	W_{sec} Cal.	E_0
0,162 7	0,7968	51,707	0,014363	0,40414

Energie während der ersten 5 Minuten 0,734 20
 folgenden 50 " 2,674 995
 letzten 5 " 0,231 285
 3,640 480
 pro Zeiteinheit 0,060 675
 $\alpha = 0,2367$.

Zu demselben Resultat führte ein Versuch mit verdünnter Antimonlösung, welche zwischen Electroden aus gewöhnlichem Antimon electrolysirt wurde. Auch hier functionirte ein Bunsen'sches Element als Stromgeber.

Tabelle II. Versuchsdauer 1 Stunde.

t	$\text{tg } \varphi$	$\text{tg } \psi$	J Amp.	$iR - J\varphi$ Volt	$J(iR - J\varphi)$
0,5	0,067 29	0,023 131	0,176 04	1,7472	0,307 57
2,5	0,027 925	0,024 053	0,073 049	1,8278	0,133 53
5	0,022 853	0,024 239	0,059 785	1,8434	0,110 21
10	0,019 252	0,024 302	0,050 365	1,8492	0,093 135
15	0,017 521	0,024 365	0,045 836	1,8544	0,085 00
20	0,016 205	0,024 389	0,042 394	1,8566	0,078 708
25	0,015 443	0,024 427	0,040 40	1,8597	0,075 132
30	0,014 737	" "	0,038 554	1,8598	0,071 701
35	0,014 238	0,024 457	0,037 248	1,8629	0,069 389
40	0,013 851	0,024 457	0,036 236	1,8630	0,067 507
45	0,013 435	0,024 489	0,035 147	1,8649	0,065 546
50	0,013 047	0,024 457	0,034 134	1,8632	0,063 595
55	0,012 95	0,024 457	0,033 878	1,8633	0,063 126
59	0,012 77	0,024 514	0,033 407	1,8670	0,062 372
	$\text{tg } \varphi_1$	$\text{tg } \psi_1$	$\text{tg } \vartheta$	C Volt	N Ohm
	0,007 545 5	0,024 576	0,018 829	1,4366	93,748
	p Volt	G Gramme	W_h Calor.	W_{sec} Cal.	E_0
	0,223 45	1,0795	70,052	0,019 458	0,37266

Energie während der ersten 5 Minuten 0,847 45
 folgenden 50 " 3,770 90
 letzten 5 " 0,313 12
 4,931 47
 pro Zeiteinheit 0,082 191
 $\alpha = 0,2362$.

Es wurden des weiteren zwei Versuche mit concentrirter Antimonchloridlösung unter Anwendung einer Anode aus gewöhnlichem Antimon ausgeführt. Bei dieser Anordnung schied sich an der Kathode explosives Antimon ab, während sich an der Anode gewöhnliches Antimon auflöste. Es hätte mithin die dem Uebergange des gewöhnlichen Antimons in die explosive Modification entsprechende Wärmeabsorption eintreten müssen. Um diese an sich geringe Wärmemenge, falls sie in der Zersetzungszone absorbiert wurde, möglichst deutlich hervortreten zu lassen, wurden die Versuche über 4 Stunden ausgedehnt, und zwar wurden während der ersten 2 Stunden die Galvanometer alle 5, während der dritten und vierten Stunden alle 10 Minuten abgelesen. Als Stromgeber wurden 2 Bunsen'sche Elemente benutzt.

Die Resultate der Versuche waren folgende.

Tabelle III. Versuchsdauer 4 Stunden.

t	$\text{tg } \varphi$	$\text{tg } \psi$	J Amp.	$iR - Jq$ Volt	$J(iR - Jq)$
0,5	0,093 643	0,047 264	0,203 36	3,5487	0,72167
2,5	0,042 077	0,048 761	0,091 377	3,6730	0,33562
5	0,036 436	0,048 880	0,079 127	3,6832	0,29144
10	0,032 650	0,048 980	0,070 905	3,6915	0,26174
15	0,030 217	0,049 080	0,065 621	3,6996	0,24277
20	0,028 491	0,049 130	0,061 873	3,7037	0,22916
25	0,026 801	0,049 240	0,058 203	3,7124	0,21607
30	0,025 804	0,049 253	0,056 038	3,7136	0,2081
35	0,024 765	0,049 315	0,053 781	3,7185	0,19999
40	0,023 906	0,049 365	0,051 915	3,7224	0,19325
45	0,023 103	0,049 415	0,050 172	3,7264	0,18696
50	0,022 548	0,049 440	0,048 967	3,7284	0,18257
55	0,021 995	0,049 478	0,047 766	3,7314	0,17824
60	0,021 607	0,049 465	0,046 923	3,7305	0,17504
65	0,021 053	0,049 552	0,045 720	3,7372	0,17086
70	0,020 693	0,049 528	0,044 938	3,7355	0,16786
75	0,020 194	0,049 565	0,043 855	3,7384	0,16394
80	0,019 876	0,049 602	0,043 164	3,7412	0,16148
85	0,019 488	0,049 627	0,042 321	3,7432	0,15842
90	0,019 266	0,049 639	0,041 840	3,7442	0,15666
95	0,019 003	0,049 651	0,041 263	3,7451	0,15455
100	0,018 684	0,049 663	0,040 576	3,7461	0,15200
105	0,018 518	0,049 688	0,040 215	3,7481	0,15073
110	0,018 338	0,049 701	0,039 824	3,7490	0,14930
115	0,018 116	0,049 713	0,039 342	3,7500	0,14753
120	0,017 978	0,049 713	0,039 042	3,7500	0,14640
130	0,017 659	0,049 751	0,038 349	3,7530	0,14392
140	0,017 313	0,049 776	0,037 598	3,7549	0,14118

t	$\operatorname{tg} \varphi$	$\operatorname{tg} \psi$	J Amp.	$iR - J\varrho$ Volt	$J(iR - J\varrho)$
150	0,016 967	0,049 935	0,036 846	3,7670	0,1388
160	0,016 759	0,049 875	0,036 395	3,7626	0,13694
170	0,016 565	" "	0,035 974	3,7626	0,13535
180	0,016 372	" "	0,035 554	3,7626	0,13378
190	0,016 205	0,049 899	0,035 192	3,7645	0,13248
200	0,016 067	0,049 900	0,034 892	3,7646	0,13135
210	0,015 90	0,049 925	0,034 530	3,7665	0,13005
220	0,015 969	0,049 95	0,034 650	3,7684	0,13068
230	0,015 817	0,049 935	0,034 349	3,7673	0,1294
240	0,015 762	0,049 935	0,034 230	3,7673	0,12895
	$\operatorname{tg} \varphi_1$	$\operatorname{tg} \psi_1$	$\operatorname{tg} \vartheta$	C Volt	N Ohm
	0,018 491	0,049 876	0,019 018	1,4361	93,79
	P	G Gramme	W_h Calor.	W_{acc}	E_0
	0,1270	8,6558	561,70	0,039 007	0,86691

Energie während der ersten 5 Minuten 2,08408

folgenden 110 " 20,38780

folgenden 5 " 0,73388

folgenden 120 " 16,21070

39,41641

pro Zeiteinheit 0,16423

$\alpha = 0,2375$.

Tabelle IV. Versuchsdauer 4 Stunden.

t	$\operatorname{tg} \varphi$	$\operatorname{tg} \psi$	J Amp.	$iR - J\varrho$ Volt	$J(iR - J\varrho)$
0,5	0,079 333	0,050 00	0,171 88	3,6637	0,62974
2,5	0,034 068	0,051 256	0,073 813	3,7660	0,27798
5	0,028 394	0,051 28	0,061 52	3,7690	0,23187
10	0,024 126	0,051 389	0,052 273	3,7780	0,19748
15	0,022 853	0,051 463	0,049 514	3,7836	0,18734
20	0,021 538	0,051 522	0,046 665	3,7882	0,17678
25	0,020 707	0,051 546	0,044 865	3,7902	0,17004
30	0,019 945	0,051 586	0,043 214	3,7933	0,16392
35	0,019 502	0,051 649	0,042 254	3,7981	0,16049
40	0,018 906	0,051 684	0,040 963	3,8008	0,15569
45	0,018 449	0,051 708	0,039 972	3,8027	0,15200
50	0,018 006	0,051 757	0,039 013	3,8064	0,14850
55	0,017 659	0,051 708	0,038 261	3,8029	0,1455
60	0,017 382	0,051 772	0,037 66	3,8075	0,14339
65	0,017 078	0,051 791	0,037 002	3,8090	0,14094
70	0,016 759	0,051 831	0,036 311	3,8121	0,13842
75	0,016 509	0,051 831	0,035 769	3,8121	0,13636
80	0,016 261	0,051 855	0,035 232	3,8140	0,13437
85	0,016 067	0,051 889	0,034 812	3,8165	0,13285
90	0,015 901	" "	0,034 452	3,8166	0,13149

t	$\operatorname{tg} \varphi$	$\operatorname{tg} \psi$	J Amp.	$iR - J\varphi$ Volt	$J(iR - J\varphi)$
95	0,015 651	0,051 948	0,033 91	3,8209	0,12957
100	0,015 513	" "	0,033 61	"	0,12824
105	0,015 347	0,051 978	0,033 251	3,8232	0,12713
110	0,015 236	0,051 948	0,033 011	3,8210	0,12614
115	0,015 069	0,051 978	0,032 649	3,8232	0,12482
120	0,015 014	" "	0,032 53	3,8232	0,12437
130	0,014 703	0,052 071	0,031 856	3,8307	0,12203
140	0,014 543	0,052 012	0,031 51	3,8258	0,12055
150	0,014 363	0,052 071	0,031 12	3,8308	0,11921
160	0,014 238	" "	0,030 848	"	0,11817
170	0,014 141	0,052 095	0,030 638	3,8321	0,11741
180	0,013 989	0,052 119	0,030 309	3,8339	0,11620
190	0,013 878	0,052 169	0,030 069	3,8371	0,11537
200	0,013 74	0,052 134	0,029 77	3,8350	0,11417
210	0,013 629	0,052 169	0,029 529	3,8371	0,11331
220	0,013 546	0,052 169	0,029 35	3,8372	0,11262
230	0,013 504	0,052 144	0,029 259	3,8358	0,11223
239	0,013 435	0,052 169	0,029 109	3,8372	0,11170
	$\operatorname{tg} \varphi_1$	$\operatorname{tg} \psi_1$	$\operatorname{tg} \vartheta$	C Volt	N Ohm
	0,018 837	0,052 012	0,019 502	1,4357	93,818
	p	G Gramme	W_h Calor.	W_{rec} Cal.	E_0
	0,128 5	7,2011	467,10	0,032 451	0,761 385

Energie während der ersten	5 Minuten	1,671 975
folgenden	110 "	16,499 200
folgenden	5 "	0,622 600
folgenden	120 "	13,992 4
		32,786 2

pro Zeiteinheit 0,136 61

$$\alpha = 0,2376.$$

Es ist, wie aus den Tabellen erhellt, keine Wärmeabsorption deutlich nachweisbar, da die Werthe für die Constante α vollkommen, sowohl mit den Resultaten der beiden ersten Versuche, als auch mit denjenigen übereinstimmen, welche für Kupfer- und Zinksulfat zwischen Electroden aus den betreffenden Metallen erhalten wurden. Der Grund hierfür liegt ohne Zweifel in der Geringfügigkeit der fraglichen Wärmeabsorption.

Es betrug bei dem Versuch III die mittlere Stromintensität:

$$0,043\,968 \text{ Amp.},$$

woraus sich unter Zugrundelegung des von F. und W. Kohlrausch bestimmten electrochemischen Aequivalentes des Silbers (1,1183 mg) die während der 4 Stunden ausgeschiedene Antimonmenge zu:

$$265,03 \text{ mg}$$

berechnet. Da nun nach den Versuchen von v. Pebal die Explosionswärme des explosiven Antimons 21 Calorien für 1 g Antimon beträgt, so hätten:

$$5,5658 \text{ Calorien}$$

absorbirt werden müssen. Offenbar ist diese Wärmemenge zu gering, um bei meinen Versuchen sicher nachgewiesen zu werden. Addirt man dieselbe z. B. zu der gesammten entwickelten Wärmemenge, so erhält man:

$$W_h = 567,27 \text{ Calorien,}$$

mithin:

$$W_{sc} = 0,039\,393 \text{ Calorien,}$$

woraus sich für α der Werth:

$$0,2398$$

berechnet. Die Abweichung dieses Werthes von dem eben angegebenen (0,2375) muss für derartige Versuche als innerhalb der Fehlergrenzen liegend betrachtet werden.

Dasselbe Resultat wurde bei der Electrolyse einer verdünnten Antimonchloridlösung unter Anwendung einer Anode aus explosivem Antimon erhalten. Da sich bei diesem Versuche gewöhnliches Antimon an der Kathode abschied, während an der Anode explosives Antimon aufgelöst wurde, so hätte man eine Steigerung der entwickelten Wärmemenge erwarten müssen. Eine solche trat auch in der That ein, allein auch hier ist die Differenz zu gering, um mit Sicherheit entscheiden zu können, ob die Vermehrung der Wärmemenge auf Rechnung der Explosionswärme des explosiven Antimons oder unvermeidlicher Versuchsfehler zu setzen ist. Die Resultate des Versuches, bei welchem 1 Bunsen'sches Element als Stromgeber benutzt wurde, waren folgende:

Tabelle V. Versuchsdauer 2 Stunden.

t	$\operatorname{tg} \varphi$	$\operatorname{tg} \psi$	J Amp.	$iR - J\varphi$ Volt	$J(iR - J\varphi)$
0,5	0,124 47	0,023 679	0,255 22	1,6988	0,433 57
2,5	0,051 669	0,024 676	0,105 94	1,7864	0,189 26
5	0,044 871	0,024 875	0,090 98	1,8023	0,163 97
10	0,038 980	0,025 199	0,079 926	1,8271	0,146 03
15	0,035 801	0,025 299	0,073 408	1,8350	0,134 7
20	0,034 349	0,025 337	0,070 43	1,8381	0,129 45
25	0,032 787	0,025 324	0,067 227	1,8375	0,123 53
30	0,031 607	0,025 362	0,064 808	1,8388	0,119 17
35	0,030 637	0,025 430	0,062 82	1,8456	0,115 94
40	0,029 751	0,025 387	0,061 002	1,8426	0,112 4
45	0,028 809	0,025 43	0,059 071	1,8460	0,109 04
50	0,028 047	" "	0,057 509	1,8461	0,106 17
55	0,027 424	0,025 486	0,056 231	1,8503	0,104 04
60	0,026 87	" "	0,055 095	1,8504	0,101 94
65	0,026 385	" "	0,054 101	1,8505	0,100 11
70	0,025 831	" "	0,052 965	1,8506	0,098 017
75	0,025 374	" "	0,051 908	1,8507	0,096 067
80	0,024 931	" "	0,051 119	1,8508	0,094 612
85	0,024 515	0,025 549	0,050 266	1,8555	0,093 169
90	0,024 10	" "	0,049 416	1,8556	0,091 696
95	0,023 754	" "	0,048 706	"	0,090 379
100	0,023 407	" "	0,047 995	1,8557	0,089 064
105	0,023 061	" "	0,047 285	1,8558	0,087 752
110	0,022 784	0,025 611	0,046 717	1,8603	0,086 908
115	0,022 507	0,025 586	0,046 149	1,8586	0,085 773
119	0,022 258	0,025 574	0,045 639	1,8578	0,084 788
	$\operatorname{tg} \varphi_1$	$\operatorname{tg} \psi_1$	$\operatorname{tg} \vartheta$	C Volt	N Ohm
	0,009 764 5	0,025 798	0,019 711	1,435 4	93,833
	p Volt	G Gramme	W_h Calor.	W_{acc} Cal.	E_0
	0,1815	2,9497	191,74	0,026 585	0,525 74

Energie während der ersten 5 Minuten 1,20555

folgenden 110 " 11,76870

letzten 5 " 0,42558

13,39984

pro Zeiteinheit 0,11158

 $\alpha = 0,2383.$

Zum Schluss möge noch ein Versuch Erwähnung finden, bei welchem eine verdünnte Antimonchloridlösung unter Anwendung einer Anode aus explodirtem Antimon durch den Strom von einem Bunsen'schen Element electrolysirt wurde.

Die Resultate des Versuches waren folgende:

Die Zahlen stimmen sowohl untereinander, als auch mit den Resultaten der früheren Versuche so vollständig überein, dass an der Gültigkeit des Joule'schen Gesetzes auch für diesen Fall kein Zweifel bestehen kann. Daraus folgt dann auch des weiteren, dass die der Polarisation entsprechende Stromenergie unter den bei diesen Versuchen obwaltenden Umständen vollständig oder doch wenigstens ihrem überwiegenden Theile nach in Wärme übergehen muss. Wie bedeutend die Abweichungen von dem Joule'schen Gesetze sein müssten, wenn die Polarisationsenergie nicht zur Wärmeentwicklung beitrüge, lässt sich durch eine einfache Rechnung auf Grund der in den Tabellen gegebenen Versuchsdaten erweisen.

Ich will, um die Zahlenbeispiele nicht unnöthig zu häufen, diese Rechnung nur für einen Versuch hier durchführen. Es betrug bei Versuch II die electromotorische Kraft der Polarisation:

0,22345 Volts,

und die mittlere Stromintensität:

0,044 468 Amp.

Es beträgt mithin die der Polarisation entsprechende Stromenergie:

0,009 936.

Dieser Werth müsste also, falls die Polarisationsenergie bei der Wärmeentwicklung nicht in Betracht käme, von der gesammten Stromenergie abgezogen werden, um die in Wärme verwandelbare Stromenergie zu erhalten.

Die letztere betrüge demnach:

$0,082\ 191 - 0,009\ 936 = 0,072\ 255,$

woraus für die Constante α sich der ganz unmögliche Werth:

0,2693

ergeben würde.

Ob die gesammte Polarisationsenergie in Wärme übergeht, möchte ich bezweifeln, da der Grund, der bei diesen Versuchen beobachteten Polarisation ein zweifacher ist.

Es treten bei der Electrolyse Concentrationsunterschiede in der Lösung ein, sodass die Lösung an der Anode concentrirter, an der Kathode verdünnter wird. Dass derartige Concentrationsunterschiede allein, ohne dass irgend welche

chemische Veränderung in der Flüssigkeit vor sich geht, Spannungsdifferenzen an den beiden Electroden hervorrufen können, ist nach den Versuchen von J. Moser bekannt. Bei den Lösungen von Antimontrichlorid können diese Spannungsdifferenzen bedeutende Werthe annehmen, was folgender einfacher Versuch erweist.

Schichtet man vorsichtig über eine concentrirte Antimonchloridlösung eine verdünnte Lösung derselben Verbindung, und taucht man in jede der Schichten ein Antimonstäbchen, so erhält man ein Element, dessen electromotorische Kraft:

0,16 Volt

beträgt. Wenn nun auch bei den obigen Versuchen die Anode sich stets über der Kathode befand, sodass sich die durch die Electrolyse hervorgerufenen Concentrationsunterschiede schon während des Versuches zum Theil ausgleichen konnten, so war doch dieser Ausgleich gewiss nie ein vollständiger.

Die durch Concentrationsunterschiede hervorgerufene Polarisation wird nun jedenfalls ihrer Gesamtheit nach zur Wärmebildung verwendet, insofern sich die am Schlusse des Versuches noch bestehenden Concentrationsunterschiede während der Stunde, die man zum vollständigen Wärmeausgleich von dem Moment der Stromunterbrechung bis zur Wägung des Quecksilbergefässes verstreichen liess, vollständig ausgleichen. Das ganze System kehrte also in seinen ursprünglichen Zustand zurück, sodass weder ein Verlust, noch ein Gewinn an Energie eintreten konnte.

Anders verhält es sich mit dem zweiten Antheil der Polarisation, der auf chemische Energiedifferenzen zurückzuführen ist.

Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, dass die Antimonabscheidung bei der Electrolyse einer salzsauren Antimonchloridlösung als ein secundärer Process aufzufassen ist. Dieselbe wird durch den ursprünglich abgeschiedenen Wasserstoff herbeigeführt. Für diese Anschauung spricht die wenn auch spärliche, so doch ausnahmslos beobachtete Gasentwicklung an der Kathode bei Beginn des Versuches, sowie der bedeutende Uebergangswiderstand, den ich bei allen Versuchen mit Antimonlösungen beobachtet habe.

Um einen Begriff von der Grösse dieses Uebergangswiderstandes zu geben, mögen von den zahlreichen Versuchen, die angestellt wurden, die folgenden zwei eine nähere Erörterung finden.

Zur Prüfung der in Aussicht genommenen Methode diene folgender Versuch.

Eine Lösung von Zinksulfat wurde zwischen amalgamirten Zinkelectroden electrolysirt. Der Widerstand der Lösung, mit Wechselströmen bestimmt, betrug:

$$139,4 \text{ Ohm} = r,$$

während die Stromintensität zu:

$$0,041427 \text{ Amp.} = J,$$

und die Potentialdifferenz zwischen den Electroden zu:

$$5,7315 \text{ Volts} = iR$$

bestimmt wurden. Bei Unterbrechung des Stromes war keine Polarisation wahrzunehmen. Nach dem Ohm'schen Gesetz muss:

$$Jr = iR$$

sein, und wir finden in der That:

$$Jr = 5,7748, \quad iR = 5,7315.$$

Ist in der Zersetzungszelle eine Polarisation vorhanden, so nimmt das Ohm'sche Gesetz die Form:

$$Jr + p = iR$$

an. Um diese Beziehung zu prüfen, wurde eine concentrirte Lösung von Antimonchlorid zwischen Electroden aus explosivem Antimon electrolysirt. Der Widerstand der ursprünglichen Lösung betrug:

$$3,07 \text{ Ohm} = r,$$

und nachdem man 20 Minuten lang den Strom von 5 Bunsen'schen Elementen durch die Lösung geleitet hatte, fand man kurz vor der Unterbrechung:

$$\text{Stromintensität } (J) = 0,037085 \text{ Amp.},$$

$$\text{Potentialdifferenz } (iR) = 9,5828 \text{ Volts.}$$

Die nach Unterbrechung des Stromes beobachtete Polarisation betrug:

$$0,12454 \text{ Volt.}$$

Es ist demgemäss:

$$Jr = 0,1139, \quad iR - p = 9,4583.$$

Nachdem man durch momentanes Umkehren des Stromes die Polarisation in der Zersetzungszelle zerstört hatte, wurde

der Widerstand von neuem bestimmt: derselbe hatte sich nicht geändert.

Wenn nun auch zugegeben werden soll, dass sich die Polarisation während der für die Ablesung nöthigen Zeit bedeutend vermindert hat, so ist es doch wohl im hohen Grade unwahrscheinlich, dass dieselbe von:

$$9,4689 \text{ Volt } (iR - Jr) \text{ auf: } 0,12454 \text{ Volt}$$

herabgesunken sei. Um also die Abweichung von dem Ohm'schen Gesetze zu erklären, muss ausser dem Widerstand der Lösung noch ein anderer Widerstand vorhanden gewesen sein, der durch die Zerstörung der Polarisation beseitigt wurde.

Ganz dieselben Verhältnisse wurden in einer verdünnten Antimonlösung beobachtet. Auch hier erlitt die Lösung an und für sich keine messbare Aenderung des Widerstandes, während sich für die Differenz:

$$Jr - iR + p$$

statt Null, wie das Ohm'sche Gesetz verlangen würde:

$$3,3864 \text{ Volts}$$

bei Anwendung von 2 Elementen:

$$9,1816 \text{ Volts}$$

bei Anwendung von 5 Elementen ergab.

Die zunächst liegende Annahme zur Erklärung dieses Uebergangswiderstandes dürfte die von der Existenz einer wenn auch noch so dünnen Gashülle sein. Man könnte sich vorstellen, dass sich die Kathode mit einer Wasserstoffatmosphäre umgibt, und dass erst, wenn die Spannung dieser Atmosphäre einen gewissen Grenzwert erreicht hat, die Zersetzung des Antimonchlorides beginnt. Es würde dann jedenfalls ein Theil der Stromenergie für die Wärmeentwicklung verloren gehen, doch könnte derselbe nur sehr geringfügig sein.

Wie dem auch sei, so deuten die zuletzt erwähnten Beobachtungen jedenfalls darauf hin, dass sich bei der Electrolyse der Antimonlösungen ziemlich complicirte Vorgänge abspielen. Um so interessanter erschien mir die vollständige Bestätigung des Joule'schen Gesetzes auch in diesem Falle

Chem. Inst. der Univ. Graz, im Mai 1887.

XII. *Magnetische Circularpolarisation in Cobalt und Nickel; von H. E. J. G. du Bois.*

(Hierzu Taf. VII Fig. 2-5.)

Einleitung.

§ 1. Hr. Kundt hat gefunden, dass durchsichtige Schichten von Eisen, Cobalt und Nickel die Polarisationssebene des durchgehenden Lichtes stark drehen, wenn sie normal zu einem magnetischen Felde aufgestellt sind.¹⁾

Er hat sodann diese Drehung messend verfolgt und gefunden:

1) Dass sie für Eisen mit zunehmender Feldintensität wächst, jedoch in einem Felde von ca. 17000 C.-G.-S.-Einheiten ein Maximum erreicht.

2) Dass für Eisen die Maximaldrehung der Dicke der Schicht proportional sei.

Die Maximaldrehung pro Längeneinheit wird eingeführt als eine physikalische Constante, welche das magnetooptische Verhalten charakterisirt.

3) Dass Cobalt und Nickel sich qualitativ wie Eisen verhalten.

Weiter deutet er auf die Wichtigkeit hin, auch die Magnetisirung der Schichten, ebenso wie die Drehung, in ihrer Abhängigkeit von der Feldintensität zu bestimmen, um beurtheilen zu können, inwiefern eine Proportionalität zwischen beiden bestehe.

Zugleich betont er die Unmöglichkeit einer solchen experimentellen Bestimmung mit unseren gegenwärtigen magnetischen Messmethoden.

§ 2. Auf Anregung von Hrn. Prof. Kundt habe ich seine Messungen für Cobalt und Nickel nach derselben Methode wiederholt; dabei traten quantitative Unterschiede hervor, welche mich veranlassten, für die 3 Metalle die Magnetisirung auf theoretischem Wege zu ermitteln, um eine etwaige Proportionalität zwischen ihr und der Drehung festzustellen.

1) Kundt, Wied. Ann. 23. p. 228. 1884 u. 27. p. 191. 1886.

Im Folgenden schicke ich diese theoretischen Berechnungen voraus, um hiernach die experimentellen Resultate direct damit vergleichen zu können; am Schlusse füge ich einige Folgerungen hinzu, welche sich aus diesem Vergleiche ergeben.

Theoretischer Theil.

Definitionen.

§ 3. Wegen des Mangels an Uebereinstimmung in Betreff magnetischer Benennungen ist es nöthig, die Definitionen der später auftretenden Grössen hier vorhergehen zu lassen; ich werde bezeichnen mit:

\mathfrak{J} , Magnetisirung [$L^{-1/2} M^{1/2} T^{-1}$]¹⁾; magnetisches Moment pro Volumeneinheit; das Maximum ist mit \mathfrak{J}_m bezeichnet. Im Falle lamellarer Magnetisirung gibt es ein:

Φ , Magnetisirungspotential²⁾ [$L^{1/2} M^{1/2} T^{-1}$]; dessen partielle Derivirte nach jeder Richtung numerisch gleich der betreffenden Componente der Magnetisirung ist und dasselbe Vorzeichen hat.

\mathfrak{S} , magnetische Kraft [$L^{-1/2} M^{1/2} T^{-1}$]; gleich der Beschleunigung, welche dem „Einheitspole“ ertheilt wird, wenn er sich in einem unendlich dünnen, ebenen, luftleeren, zur Magnetisirungsrichtung parallelen Spalte befindet; unter dem „Einheitspole“ wird ein materieller Punkt verstanden, dessen Masse gleich Eins, und der mit der Menge Magnetismus + 1 behaftet ist. Die magnetische Kraft in der Luft werde ich auch Feldintensität nennen.

Es gibt immer ein:

V , magnetisches Potential [$L^{1/2} M^{1/2} T^{-1}$]; dessen partielle Derivirte nach jeder Richtung numerisch gleich der betreffenden Componente der magnetischen Kraft ist und entgegengesetztes Vorzeichen hat.

\mathfrak{B} , magnetische Induction [$L^{-1/2} M^{1/2} T^{-1}$]; gleich der Beschleunigung, welche dem „Einheitspole“ ertheilt wird, wenn er sich in einem luftleeren zur Magnetisirungsrichtung senkrechten Spalte befindet.

1) Dimensionen im electromagnetischen System.

2) Maxwell, Treatise. 2. Ed. 2. § 412.

Die magnetische Induction in der Luft darf betrachtet werden als nach Richtung und Grösse mit der dortigen magnetischen Kraft zusammenfallend.

φ , Stärke [$L^{1/2} M^{1/2} T^{-1}$], einer einfachen magnetischen Schale; gleich dem Producte aus der Magnetisirung in die Dicke.

κ , magnetische Susceptibilität [$L^0 M^0 T^0$]; Quotient der Magnetisirung eines Körperelementes durch die sie inducierende totale magnetische Kraft.

μ , magnetische Permeabilität [$L^0 M^0 T^0$];

$$\mu = 1 + 4\pi\kappa.$$

ω , Verdet'sche Constante [$L^{-1/2} M^{-1/2} T$]; magnetische Drehung der Polarisationssebene pro Einheitsabnahme des magnetischen Potentials.

Ψ , Constante [$L^{-1/2} M^{-1/2} T$]; wird später definirt werden.

d , Dicke [$L M^0 T^0$] von Platten, Schichten u. s. w.

λ , Wellenlänge [$L M^0 T^0$] des Lichtes.

ε , Drehung [$L^0 M^0 T^0$] der Polarisationssebene.

E , Maximaldrehung [$L^0 M^0 T^0$] der Polarisationssebene.

δ , Drehung pro Längeneinheit [$L^{-1} M^0 T^0$].

Δ , Maximaldrehung pro Längeneinheit [$L^{-1} M^0 T^0$].

Die Grössen \mathfrak{S} , \mathfrak{B} , V sind mit den Indices a oder i versehen, je nachdem sie von äusseren magnetischen Massen herrühren oder von denjenigen des betrachteten Körpers selbst. Die Summe der beiden so angedeuteten Grössen erhält den Index t (total); so ist z. B.:

$$V_t = V_a + V_i.$$

§ 4. Temporäre Magnetisirung ist diejenige, welche während der Dauer der inductiven Einwirkung in einem Körper auftritt; residuelle¹⁾ diejenige, welche unmittelbar nach Aufhören derselben übrig bleibt. Ist das Verhältniss der letzteren zur ersteren in einem Körper grösser als in einem gleichgestalteten von anderem Material, so hat dieses kleinere Retentionsfähigkeit als das Material des ersten Körpers. Ist die Retentionsfähigkeit Null, so ist der Körper magne-

1) Benennung von Maxwell und Wiedemann; viele Autoren nennen erstere „total“, und die Differenz der beiden „temporär“.

tisch weich; bleibt dagegen die Magnetisirung von der Einwirkung magnetischer Kräfte völlig unbeeinflusst, so ist er magnetisch starr.

Für den Ausdruck „gerichtete Grösse“ habe ich häufig den kurzen Namen Vector benutzt. Wo der Sinn von Drehungen auszudrücken ist in Beziehung zu Vektoren werde ich das Weinstocksystem¹⁾ anwenden. Danach ist z. B. der Sinn der Drehung des Uhrzeigers positiv, wenn man ihn bezieht auf die Richtung vom Zifferblatt zum Werke.

Wofür nichts anderes hinzugefügt, sind alle Grössen ausgedrückt in der ihnen gleichdimensionellen C.G.S.-Einheit; auch namentlich die Scalen der Curven.

Sämmtliche mitgetheilten Daten, sowohl die von fremden Beobachtern als meine eigenen, beziehen sich auf mittlere Temperatur, worunter freilich alle Temperaturen zwischen 5° und 30° zu verstehen sind. Da die bezüglichlichen Temperaturcoefficienten für die meisten magnetischen und optischen Constanten unbekannt sind, konnte ich die Reduction nicht durchführen. Auf so grosse Genauigkeit kommt es im Folgenden übrigens nicht an.

Mit „Drehung“ ist immer die einfache magnetische Drehung ϵ der Polarisationssebene gemeint, nicht die bei Umkehrung der erregenden magnetischen Kraft auftretende doppelte Drehung.

Inductionstheorien.

§ 5. Die Theorie der magnetischen Induction in homogenen, isotropen Körpern, so wie sie von Poisson aufgestellt, und von F. Neumann, Sir W. Thomson, Maxwell und anderen modificirt und erweitert ist, beruht auf zwei Annahmen:

1) Die Magnetisirung jedes Körperelementes hängt nur ab von der augenblicklich auf dasselbe wirkenden totalen magnetischen Kraft und fällt der Richtung nach mit ihr zusammen.

2) Beide Grössen sind proportional.

Diese Annahmen sind für alle Körper innerhalb der bis

1) Maxwell, Right- and left-handed relations in space; Treatise 2. Ed. 1. p. 24.

jetzt eingehaltenen Versuchsgrenzen richtig, mit Ausnahme von Eisen, Cobalt, Nickel und einigen ihrer Verbindungen, für welche die zweite Annahme sich als durchaus falsch erwiesen hat.

Ueber die 3 Metalle liegen Untersuchungen von Joule, Weber, J. Müller, G. Wiedemann, v. Quintus Icilius, Stoletow¹⁾, Rowland, Stefan²⁾ und anderen vor. Es wird nicht überflüssig sein, die Resultate hier kurz zu resumiren.

§ 6. Wenn man die temporäre Magnetisirung \mathfrak{J} als Function der totalen magnetischen Kraft \mathfrak{H} , graphisch darstellt, erhält man Curven, wie die in Fig. 2 strichpunktirten (untere Abscissenscala); sie zeigen für alle diese Metalle einen ähnlichen Verlauf und haben, selbst zwischen engen Grenzen, nichts gemein mit einer Geraden durch den Anfangspunkt, wie es Poisson voraussetzte; vielmehr sind sie zuerst gegen die Abscissenaxe convex, erreichen dann einen Wendepunkt und verlaufen weiter concav; sie streben einem Maximalwerthe zu (wahrscheinlich asymptotisch).

Weber und Maxwell haben für diese Curven aus hypothetischen Annahmen Gleichungen abgeleitet, welche den Beobachtungen nicht entsprechen.

§ 7. Weit mehr ist zu lesen aus den zuerst von Rowland gezeichneten Curven, welche die Susceptibilität x als Function der Magnetisirung \mathfrak{J} darstellen; in Fig. 2 sind sie punktirt aufgetragen (es gehört zu denselben die Scala welche auf der Hilfsabscissenaxe bei der Ordinate 300 angebracht ist). Die Susceptibilität steigt anfangs bis zu einem Maximum, welches dem Punkte entspricht, wo die zuerst erwähnten Curven von einer Geraden durch den Anfangspunkt tangirt werden; sodann nimmt sie ab und wird Null bei dem Maximalwerthe der Magnetisirung, d. h. sie schneidet dort die Ordinatenaxe.

Rowland und Stefan haben für diese Curven empirische Gleichungen aufgestellt, die den Beobachtungen ziemlich gut genügen; erstere ist transcendental und implicit,

1) Stoletow, Pogg. Ann. **146**. p. 439. 1872.

2) Stefan, Wien. Ber. **69**, 2. Abth. p. 203. 1874.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXI.

letztere enthält gebrochene Exponenten; beide benutzen vier Erfahrungsconstanten und sind für grössere Rechnungen unbequem. Bosanquet¹⁾ hat die Curven $\mu = \text{funct}(\mathfrak{B})$, welche einen ganz ähnlichen Verlauf haben, wie die hier betrachteten, harmonisch analysirt; er stellt sie durch 3 bis 5 Glieder einer Fourier'schen Reihe dar. Einen einfachen analytischen Ausdruck gibt es demnach für keine der magnetischen Curven; es genügt aber deren graphische Darstellung.

§ 8. Das Maximum der temporären Magnetisirung hängt nur ab von der chemischen Zusammensetzung des Materials²⁾ und in weit geringerem Maasse von der magnetischen Vorgeschichte des Körpers, worunter die Aufeinanderfolge der magnetischen Einflüsse zu verstehen ist, denen er ausgesetzt wurde.

§ 9. Die Susceptibilität ist in ihrem Verlaufe und namentlich in ihrem Maximum abhängig von der Zusammensetzung²⁾, der magnetischen Vorgeschichte, und der Härte des Körpers.

§ 10. Die Retentionsfähigkeit ist durch dieselben Factoren bedingt; im allgemeinen ist für Körper von bestimmter Zusammensetzung das Maximum der Susceptibilität desto kleiner, je grösser die Retentionsfähigkeit.

§ 11. Nach alledem ist die Poisson'sche Theorie auf Eisen, Cobalt und Nickel nicht anwendbar. Kirchhoff³⁾ hat dann die erste Annahme Poisson's beibehalten und statt der zweiten die experimentell gefundene Beziehung eingeführt. Seine Resultate gelten für homogene, isotrope Körper, deren Retentionsfähigkeit Null ist. Er hat zunächst folgende wichtige Bemerkung gemacht:

Für einen Körper von beliebiger Gestalt in einem magnetischen Felde von unendlich grosser Intensität fällt die Richtung der Magnetisirung überall mit der Feldrichtung zusammen, und ihr Werth ist der maximale.

Er hat weiter einige Gleichungen aufgestellt, welche blos

1) Bosanquet, Phil. Mag. (5) 19. p. 80. 1885.

2) Wie oben bemerkt wird immer die Temperatur als constant vorausgesetzt.

3) Kirchhoff, Abhndl. p. 217; Crelle's Journal 48. p. 69. 1858.

in wenigen Fällen anzuwenden sind.¹⁾ Man ersieht aus denselben, dass die inducirte Magnetisirung im allgemeinen weder lamellar noch solenoidal ist, wie es bei der Annahme einer constanten Susceptibilität wohl der Fall sein würde.

Kirchhoff hat drei Specialfälle behandelt, worin die Grösse der Magnetisirung constant ist, nämlich: Ein Ellipsoid im homogenen Felde, für welches die Poisson-Neumann'schen Gleichungen unverändert bleiben. Einen unendlich langen Cylinder. Einen tangential magnetisirten Ring, dessen Querschnitt klein ist im Vergleich zum Durchmesser. Diesen drei Fällen reiht sich folgender vierte an:

Dünne Hohlkugel.

§ 12. Das Material soll homogen und isotrop sein und die Gestalt einer concentrischen Hohlkugel haben, deren Dicke d sehr klein ist gegen den Durchmesser.

Zunächst sei es magnetisch starr.

Die Magnetisirung sei „radial solenoidal“; d. h. sie sei überall radial gerichtet, beispielsweise gegen das Centrum, und ihre Vertheilung sei eine solenoidale. Da die conischen Solenoidröhren in der als gering vorausgesetzten Dicke der Hohlkugel von Cylindern nur wenig verschieden sein werden, darf die Grösse der Magnetisirung als constant betrachtet werden. In Ermangelung einer besseren Bezeichnung werde ich die Vertheilung in der Kugelschale eine „radial gleichförmige“ nennen, und ganz analog auch von einer „radial homogenen“²⁾ Vertheilung magnetischer Kräfte reden.

Weiter ist die Magnetisirung lamellar, und die elementaren einfachen magnetischen Schalen sind alle concentrische Hohlkugeln.

Das magnetische Potential im äusseren Raum ist $V_i = 0$ ³⁾, im inneren Raum $V_i = 4\pi\Phi$, wo $\Phi = \oint d$ die Zunahme des

1) Kirchhoff's Resultate sind kurz resumirt in: Jamin et Bouty, Cours de physique 3. Ed. 4. 2^e fasc. p. 307. 1885.

2) Da sich bei den deutschen Autoren letzteres Adjectiv zur Bezeichnung gewisser Felder eingebürgert hat.

3) Auf die hinzuzufügende Constante kommt es hier nicht an.

Magnetisirungspotentials von der äusseren bis zur inneren Kugelfläche ist.

Im Innern des Materials:

Nimmt V_i stetig nach aussen ab; die magnetische Kraft ist „radial homogen“ vertheilt; ihre Grösse ist $\mathfrak{H}_i = -4\pi\mathfrak{J}$, ihre Richtung radial nach aussen zu; sie hat eine entmagnetisirende Tendenz. Die magnetische Induction ist:

$$\mathfrak{B}_i = -4\pi\mathfrak{J} + 4\pi\mathfrak{J} = 0.^1)$$

§ 13. Es werde nun eine solche Hohlkugel aus magnetisch weichem Material magnetisirt von einem ihr concentrischen „radial solenoïdalen“ Felde. Die Bedingungsgleichung für die solenoïdale Vertheilung eines magnetischen Feldes ist identisch mit der Laplace'schen Gleichung $[\nabla^2 V = 0]^2)$ für sein Potential.

Letztere ist die nothwendige, nicht genügende Bedingung dafür, dass die Vertheilung thatsächlich existiren könne. Also ist das in unserem Falle gewünschte Feld gar nicht unmöglich zu realisiren; vielmehr lassen sich leicht Anordnungen angeben, die es uns verschaffen werden:

Mathematisch genügt ein Magnetpol im Centrum der Kugel; wirkt doch derselbe nach dem Coulomb'schen Gesetze.³⁾ Ein solcher ist aber physikalisch eine Unmöglichkeit.

Zweckentsprechend wäre eine Vorrichtung wie der Electromagnetenstern einer Lontin'schen oder Zipernowsky'schen Dynamo; es wären unendlich viele Eisenkerne mit ihren gleichnamigen Polen auswärts nach allen Richtungen im Raume zu stellen. Auf die näheren Constructionsbedingungen eines solchen Systems einzugehen, wäre überflüssig.

Demnach ist das „radial solenoïdale“ magnetische Feld realisirbar und kann in der geringen Ausdehnung der Kugelschale als „radial homogen“ betrachtet werden⁴⁾; seine Feldintensität sei dort \mathfrak{H}_a .

1) Sir W. Thomson, Pap. Electr. and Magn. p. 387.

2) ∇^2 bedeutet den Laplace'schen Operator.

3) Maxwell, Treatise 2. Ed. 1. p. 28.

4) Ganz analog betrachten wir für gewöhnlich die uns zur Verfügung stehende Region des irdischen Gravitationsfeldes als „radial homogen“, während es streng genommen in seiner ganzen Ausdehnung „radial solenoïdal“ ist.

Es gilt allgemein, auch bei veränderlicher Susceptibilität, folgender Satz:

Wenn ein Körper so gestaltet ist, dass in einer bestimmten Richtung eine (radial) gleichförmige Magnetisirung eine constante, ihr gleich gerichtete magnetische Kraft im Innern erzeugen würde, so inducirt ein äusseres, ebenso gerichtetes (radial) homogenes Feld eine der ersteren proportionale Magnetisirung in dem Körper.

Für diese Richtung bleibt dann die Gleichung gültig¹⁾:

$$\mathfrak{B}_t = \mathfrak{H}_t + 4\pi \mathfrak{I} = (1 + 4\pi x) \mathfrak{H}_t. \quad (1)$$

$$\mathfrak{B}_t = \mu \cdot \mathfrak{H}_t.$$

In Worten: die Permeabilität ist gleich dem Verhältniss der totalen magnetischen Induction zur totalen magnetischen Kraft.

In der weichen Hohlkugel wird eine ähnliche Magnetisirung inducirt, wie diejenige der in § 12 betrachteten starren Hohlkugel. Da für diese gefunden wurde $\mathfrak{B}_t = 0$, wird im Material der weichen Schale:

$$\mathfrak{B}_t = \mathfrak{B}_i + \mathfrak{B}_a = \mathfrak{B}_a = \mathfrak{H}_a,$$

was auch aus dem Princip von der Continuität des Inductionsflusses folgt.

Und wegen der Gleichung (1):

$$\mathfrak{I} = x \cdot \mathfrak{H}_t = x \cdot \frac{\mathfrak{B}_t}{\mu} = \frac{x}{\mu} \cdot \mathfrak{H}_a, \quad (2)$$

$$\mathfrak{I} = \frac{1}{4\pi + \frac{1}{x}} \mathfrak{H}_a.$$

Die empirische Beziehung zwischen \mathfrak{I} und x soll gegeben sein.

Damit ist das vorliegende Magnetisierungsproblem vollständig gelöst; die verschiedenen Potentiale und die anderen magnetischen Grössen ergeben sich leicht; ihre Kenntniss ist für den vorliegenden Zweck überflüssig.

Dasselbe gilt für eine Hohlkugel von unendlich grossem

1) Sie ist aber bei variabler Susceptibilität keine Vektorgleichung mehr (vgl. Maxwell, Treatise 2. Ed. 2. § 428).

Radius, d. h. für eine transversal magnetisirte ebene, unbegrenzte magnetisch weiche Platte von endlicher Dicke.

Ich füge hinzu, dass man dieses Resultat auf rein mathematischem Wege auch findet für ein unendlich abgeplattetes Sphäroid und für eine einfache ebene Schale normal zum homogenen Felde. Diese Formen sind indessen weniger geeignet, um später einen Vergleich mit den untersuchten Metallschichten zu gestatten.

Unbegrenzte Platte.

§ 14. In Fig. 2 sind die temporären Magnetisierungsverhältnisse unbegrenzter magnetisch weicher Platten graphisch dargestellt.

Die Daten sind Rowland's Arbeiten entnommen, weil diese, namentlich für Cobalt und Nickel, die einzigen in allen Hinsichten für diesen Zweck anwendbaren sind. Er untersuchte die Magnetisirung geschlossener Ringe mittelst der Methode der Inductionsimpulse bei Stromänderung in der primären magnetisirenden Spirale. Eine (übrigens geringe) Fehlerquelle bildet nach G. Wiedemann die Annahme, dass der Ausschlag bei Stromumkehrung der doppelten ersten temporären Magnetisirung entspricht, wenn der Ring vorher nie magnetisch war. Ich habe blos die ersten mit solchen Ringen bei aufsteigenden Strömen erhaltenen Resultate benutzt, und zwar für:

Fe^1); „Burden's best“ Eisen; geschweisst und abgedreht; dann angelassen; chemische Zusammensetzung nicht angegeben.

Co^2); Gusscobalt; geschmolzen und aus dem Regulus gedreht; enthielt Spuren von Eisen und Nickel; keinen Kohlenstoff; hart.

Ni^3); Gussnickel; geschmolzen und aus dem Regulus gedreht; enthielt weder Eisen, Cobalt noch Kohlenstoff; weicher und zäh.

1) Rowland, Phil. Mag. (4) 46. p. 151. 1873. table I.

2) Rowland, Phil. Mag. (4) 48. p. 332. 1874. table IV.

3) Rowland, Phil. Mag. (4) 48. p. 327. 1874. table I.

Die beiden letzteren hatten vielleicht Verunreinigungen aus dem Schmelztiegel absorbirt.

Rowland's Angaben (in mgr sec) sind natürlich auf C.-G.-S. reducirt worden.

§ 15. Die punktirten Curven (Fig. 2) stellen die Functionen (§ 7):

$$x = \text{Funct. (3)}$$

für das betreffende Material dar. Es sind für Cobalt und Nickel die von Rowland angegebenen. In seiner ersten Abhandlung gibt er für Eisen die Relation $\mu = \text{Funct. (3)}$, welche einen ganz ähnlichen Verlauf hat, und woraus $x = \text{Funct. (3)}$ sich leicht berechnen lässt; meine Umrechnung stimmt genau mit derjenigen, welche Stefan¹⁾ gegeben hat. Rowland ist bei Eisen, Nickel und Cobalt gegangen bis zu magnetisirenden Kräften von resp. 70, 110 und 150 C.-G.-S.; dabei ist die Magnetisirung von Eisen und Nickel ihrem Maximum schon sehr nahe; diejenige von Cobalt ist etwas weiter davon entfernt. Die Beobachtungen geben also die Curve bis zu einem Punkte, der sehr nahe an der Ordinatenaxe liegt; da der letzte Theil der Curve nicht merklich von einer Geraden abweicht, so ist dieselbe bis an die Ordinatenaxe weiter gezogen, und ihr Schnittpunkt ergibt die Maximalmagnetisirung. Ein ähnliches Verfahren ist analytisch von Rowland und Stefan mittelst ihrer empirischen Gleichungen durchgeführt; nach der Bemerkung (§ 7) habe ich den graphischen Weg auf grossem Maassstabe vorgezogen.

Nach einer Kritik von Fromme²⁾ soll die Curve ganz zuletzt noch convex gegen die Ordinatenaxe verlaufen und die Maximalmagnetisirung dadurch grösser ausfallen; er leitet dies aus seinen Versuchen mit Eisenstäben³⁾ ab; dieselben lassen sich jedoch nicht beurtheilen.

Jedenfalls gibt das Rowland'sche Verfahren einen sehr nahe richtigen Werth, und ist dasselbe gerechtfertigt, da man die Maximalmagnetisirung selbst nie erreichen kann.

1) Stefan, Tab. a) „Burden's best“ Eisen. Wien. Ber. 69. 2. Abth. p. 203. 1874.

2) Fromme, Wied. Ann. 13. p. 695. 1881.

3) Fromme, Pogg. Ann. 152. p. 683. 1874.

§ 16. Die strichpunktirten Curven (Fig. 2, untere Abscissenscala) stellen die Functionen:

$$\mathfrak{J} = \text{Funct.}(\mathfrak{H}_a) = x \cdot \mathfrak{H}_t$$

dar (§ 6), für die longitudinale Magnetisirung einer unbegrenzten Platte; auch für die Magnetisirung unendlich langer Stäbe und geschlossener Ringe.

§ 17. Die ausgezogenen Curven (Fig. 2, obere Abscissenscala) sind die Functionen:

$$\mathfrak{J} = \text{Funct.}(\mathfrak{H}_a)$$

für die transversale Magnetisirung unbegrenzter Platten. (Einer und derselben Abscisse entspricht für diese Curven eine 200 mal grössere Feldintensität wie für die zuletzt erwähnten.) Ihre Gleichung ist (2) (§ 13):

$$\mathfrak{J} = \frac{1}{4\pi + \frac{1}{x}} \mathfrak{H}_a.$$

Ihr Verlauf ist ein charakteristischer. Solange x gross ist im Vergleich zu $1/4\pi$, etwa $x > 4$, weichen sie unmerklich wenig von einer Geraden ab, deren Richtungsconstante $1/4\pi$ ist. Die Plattengestalt ist das einzig wesentlich bedingende, und der Einfluss des Materials fällt dabei fast ganz weg; die Gerade ist dieselbe für Eisen, Cobalt und Nickel.

Es lässt sich leicht zeigen, dass die Curven einen Wendepunkt haben für denselben Werth von \mathfrak{J} , für welchen auch die vorher beschriebenen einen solchen zeigen; er hebt sich jedoch so schwach hervor, dass er nur in einer sehr grossen Zeichnung sichtbar werden würde.

Für $x = 0$ erreicht \mathfrak{J} seinen Maximalwerth; die Curven haben dieselben der Abscissenaxe parallelen Asymptoten, wie die strichpunktirten Curven. Zwischen $x = \text{ca. } 4$ und $x = 0$ biegt sich die Curve herum; die Krümmung ist desto stärker, je steiler die Suszeptibilitätscurve gegen die Ordinatenaxe abfällt; sie ist z. B. bei Eisen sehr viel stärker wie bei Cobalt. Für ein und dasselbe Material ist sie desto stärker, je grösser das Maximum der Suszeptibilität ist, also *cet. par.* je geringer die Retentionsfähigkeit (§ 10).

Den Schnittpunkt der Geraden $\mathfrak{J} = \mathfrak{H}_a/4\pi$ und der Asymptote $\mathfrak{J} = \text{const.}$ werde ich den Biegepunkt nennen;

seine Abscisse ist $4\pi\mathfrak{Z}_m$. Er ist charakteristisch für das betreffende Metall; seine Coordinaten sind für:

	„Burden's best“ Eisen.	Guss- cobalt.	Guss- nickel.
\mathfrak{Z}_m	1390	880	494 C.-G.-S.
\mathfrak{H}_a	17440	11060	6200 C.-G.-S.

Die Lage des Biegepunktes wird nur noch beeinflusst von der chemischen Zusammensetzung, und zwar von dieser sehr stark, und in geringerem Maasse von der magnetischen Vorgeschichte (§ 8).

§ 18. Stäbe erreichen bekanntlich einen bestimmten der Einheit nahen Bruchtheil ihrer Maximalmagnetisirung erst bei desto grösserer äusserer Feldintensität, je kürzer sie sind. Wie ersichtlich erreichen unbegrenzte Platten, welche als unendlich kurze Stäbe betrachtet werden müssen, einen solchen Bruchtheil bei Feldintensitäten, welche diejenigen hundert Male übertreffen, bei denen ein unendlich langer Stab dieselbe Magnetisirung erreicht haben würde.

Experimenteller Theil.

Herstellung der Schichten.

§ 19. Die Metallschichten wurden galvanoplastisch auf ca. 0,15 cm dickes Glas niedergeschlagen, auf welches eine spiegelnde Schicht Platin eingebrannt war, und zwar wurde solches gewählt, dessen Platinschicht möglichst dick und gleichmässig war. Dennoch zeigte dieses Material solche Verschiedenheiten der Beschaffenheit, dass blos für ein und dasselbe Stück die günstigsten Herstellungsbedingungen festgestellt werden konnten. Ich beschränke mich daher auf einige allgemeine Angaben:

Das Nickelbad war eine Lösung von citronensaurem Nickel ($(C_6H_5O_7)_2Ni_3$) mit Nickelanode. Das Cobaltbad eine Lösung von Roseocobaltchlorid (Cobaltpentaminchlorid, $Co(NH_3)_5Cl_3 + H_2O$) mit Platinanode.

Vor der Electrolyse wurden die Platingläser (ca. 2×5 cm gross) der Reihe nach in Alkohol, Kalilauge, verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen; nachher in Wasser und reinem

absoluten Alkohol. Trocknete man sie dann durch Abträufeln über einer erhitzten Platte, so blieben die Metallschichten schön spiegelnd.

Die Stromdichte wurde auf 2 bis 4 Milliampère pro Quadratcentimeter regulirt. Es trat immer eine, wenn auch geringe, Gasentwicklung auf; durch Vibriren der Kathode wurden die sonst anhaftenden Gasbläschen losgelöst.

Die chemische Zusammensetzung der Schichten wurde nicht untersucht; indessen ist zu vermuthen, dass die Metalle ziemlich rein waren, obwohl das Nickel kaum cobaltfrei und das Cobalt kaum nickelfrei gewesen sein mag.

Unter einer Chlorcalciumglocke konnten die Schichten Monate lang unoxydirt erhalten bleiben.

Mittelst ca. 50procentiger Salpetersäure kann das Cobalt und das Nickel wieder abgeätzt werden; alles Platin bleibt am Glase haften, nimmt aber einen zweiten galvanoplastischen Ueberzug nicht oder nur sehr schlecht an. Will man auch das Platin von einer Stelle entfernen, so taucht man sie während 2 Secunden in Flusssäure und wäscht sofort in Kalilauge ab; das Glas wird in der kurzen Zeit noch nicht merklich angegriffen.

Die Durchsichtigkeit der Metalle nimmt ab in der Reihenfolge: Eisen, Cobalt, Nickel.

Versuchsanordnung.

§ 20. Optischer Theil. Als Lichtquelle wurde meistens Sonnenlicht, häufig auch eine Serrin-Suisse'sche Bogenlampe benutzt, deren Licht durch eine Linse parallel gemacht wurde, sodann ein Nicol, resp. einen Lippich'schen Halbschattenpolarisator (nach v. Helmholtz¹⁾) durchsetzte, endlich durch den Electromagnet und die untersuchte Schicht, resp. Glasplatte das analysirende Nicol traf.

Letzteres war drehbar in einem Soleil'schen Kreise mit vorzüglicher Theilung, dessen Nonius 4 Minuten angab, jedoch auf 1 Minute geschätzt wurde. Es wurde durch ein ca. dreimal vergrößerndes Fernrohr beobachtet, welches ein-

1) Koepsel, Wied. Ann. 26. p. 458. 1885.

gestellt wurde auf die Halbschattenvorrichtung, resp. auf die Metallschicht; als Beobachtungsstelle auf der letzteren wurden ca. 0,04 qcm grosse, möglichst gleichmässige Stellen gewählt, welche durch die kleine Oeffnung eines aufgeklebten Diaphragmas fixirt waren.

Wegen der geringen Durchsichtigkeit der Schichten konnte für sie von einer genaueren Messung nach der Halbschattenmethode keine Rede sein; es wurde daher das Polarisationsazimuth des durch die Metalle gegangenen Lichtes durch Auslöschung bestimmt. Man erhält nie völlige Extinction. Bei unerregtem Electromagnet liegt dies an Unvollkommenheiten der Nicols. Bei erregtem Electromagnet ist die Extinction merklich schlechter; dies kann herrühren von: 1. kleinen Löchern in der Schicht, 2. ungleicher Dicke der Schicht, 3. noch auftretender Dispersion. Ob dabei noch elliptische Polarisation auftritt, mag dahingestellt bleiben. Dies würde der Fall sein, wenn die beiden circularpolarisirten Strahlen in ungleichem Verhältniss absorbirt würden.

Für jede Azimuthbestimmung wurden 10 Einstellungen gemacht, welche oft erhebliche Abweichungen zeigten, namentlich bei den dickeren Schichten. Vor den Polarisator wurde ein dünnes rothes Glas aufgestellt.

Soweit Drehungen in Glas zu bestimmen waren, wurde die Messung mit dem Halbschattenapparat ausgeführt; bei Benutzung von Sonnenlicht wurden die beiden Hauptschnitte $1,5^\circ$ gegeneinander geneigt.

Die Genauigkeit war bei letzteren Messungen nur durch diejenige des Theilkreises beschränkt; eine einzige Einstellung genügte.

Mit dem dünnen vorgestellten rothen Glase trat noch starke Rotationsdispersion auf; es musste daher ein dickeres benutzt werden, welches anscheinend dieselbe Farbe hatte. In diesem Falle war die Drehung um 8 Proc. geringer als mit dem dünnen Glase und einem Argand-Brenner als Lichtquelle. Im Folgenden verstehe ich unter „rothem Lichte“ dasjenige, welches ein bestimmtes dünnes rothes Glas durchsetzt hatte und von einer so schwachen weissen Lichtquelle herstammte, dass sich keine merkliche Rotationsdispersion

mehr zeigte; wo nöthig, sind die Messungen reducirt auf diese Farbe, deren Wellenlänge ich unten angeben werde.

§ 21. Magnetischer Theil. Benutzt wurde ein grosser verticaler Electromagnet, dessen Rollenwiderstand ca. 3,5 Ohm betrug. Die spitzen Polstücke standen einander auf 0,5 cm Abstand gegenüber und waren in 0,4 cm lichter Weite durchbohrt. Der Electromagnet war bei einem noch mit Bunsen'schen Elementen zu erhaltenden Strome von 3,5 Ampère schon nahezu „gesättigt“; die Feldintensität betrug dabei ca. 14000 C.-G.-S. Mittelst eines Dynamostromes von 14 Amp. konnten dann noch Messungen in einem Felde von 17000 C.-G.-S.-Einheiten vorgenommen werden.

Die Feldintensitäten wurden, wie gewöhnlich, gemessen durch die Drehung in einer bestimmten etalonnirten Glasplatte. Diese und das Glasstück mit der Metallschicht waren auf einem zur optischen Axe des Apparates senkrechten verschiebbaren Schlitten befestigt; ihre Einstellung normal zur Axe geschah nach Augenmaass. Eine Schiefstellung bis zu 3° hatte übrigens auf die Drehung in der Metallschicht einen vernachlässigbaren Einfluss, wie ich mich durch den Versuch überzeigte. Vor den eigentlichen Messungen waren die Metallschichten schon des öfteren hin und her magnetisirt worden. Es wurde immer die doppelte Drehung bei Umkehrung des Stromes im Electromagnet bestimmt.

Für jede Metallschicht wurde das Verhältniss der Drehung in dem sie tragenden Glasstück zu derjenigen in der Etalonglasplatte in einem möglichst starken Felde bestimmt; es konnte dann für jedes beliebige Feld die erforderliche Correction wegen der Drehung im Glase subtrahirt werden.

Vorversuche.

§ 22. Das Spectrum des benutzten „rothen Lichtes“ lag nahezu gerade zwischen den Linien *Li. α* und *D*; die Stelle der grössten Helligkeit entsprach der Wellenlänge:

$$\lambda = 6,44 \cdot 10^{-5} \text{ cm,}$$

wie durch Interpolation gefunden wurde; auf diese Wellenlänge beziehen sich alle Resultate.

Die Drehung für rothes Licht in der Etalonglasplatte wurde direct in einem und demselben magnetischen Felde verglichen mit derjenigen in einer 0,666 cm dicken Wasserschicht für Natriumlicht. Letztere betrug (selbstverständlich nach Abzug der Drehung in den Gefässwänden) 129,4 Min.

Hr. Arons fand die Verdet'sche Constante des Wassers für Natriumlicht bei 19° gleich 0,01300 Minuten pro Einheitsabnahme des magnetischen Potentials.¹⁾ Die benutzte Feldintensität war demnach:

$$\frac{129,4}{0,666 \cdot 0,01300} = 14900 \text{ C.-G.-S.}$$

Dabei war die Drehung im Glase 92,7 Minuten; 1 Minute Drehung entspricht also in der benutzten Glasplatte für das rothe Licht eine Feldintensität von 161 C.-G.-S.-Einheiten. Mittelst dieses Factors sind die später angegebenen Feldintensitäten berechnet.

§ 23. Auf galvanoplastischem Wege erhaltenes Eisen, Cobalt und Nickel hat bekanntlich eine erhebliche Retentionsfähigkeit. Ich habe versucht, ob in einer Cobaltschicht, welche 4 Wochen unberührt geblieben war, also wohl alle Magnetisirung verloren hatte, eine merkliche residuelle Drehung aufträte, welche einer residuellen Magnetisirung entspräche.

Es müsste dann die vorher bestimmte Nullpunktseinstellung durch eine einseitige Magnetisirung geändert werden, also nachher verschoben scheinen. Wegen der überhaupt eintretenden uncontrolirbaren Nullpunktverschiebungen habe ich eine solche residuelle Drehung nicht mit Sicherheit constatiren können; jedenfalls ist sie nicht grösser als etwa 5 Proc. der temporären Drehung.

Dies ist übrigens von vornherein zu erwarten, denn obwohl die Retentionsfähigkeit vermuthlich eine erhebliche ist, so tritt auch sofort nach Aufhören der äusseren Einwirkung eine magnetische Kraft $\mathfrak{H}_i = -4\pi\mathfrak{I}$ auf (§ 12), welche stark entmagnetisirend wirkt. Und es sind beide Factoren, Reten-

1) Arons, Wied. Ann. 24. p. 180. 1885.

tionsfähigkeit und entmagnetisirende Kraft, welche die residuelle Magnetisirung bestimmen.

Ebensowenig konnte ich sicher nachweisen, dass die doppelte Drehung bei der ersten Stromcommutation verschieden sei von derjenigen, welche nach 10 Commutationen gemessen wurde.

Man macht also keinen erheblichen Fehler, wenn man die von Rowland mit ganz frischem Material erhaltenen Resultate auf die Schichten anwendet, welche schon einer Reihe magnetischer Einflüsse ausgesetzt worden waren.

§ 24. Die Drehung in einer grösseren Cobaltschicht wurde in einem Felde von ca. 8000 C.-G.-S. gleich 53,2 Minuten gefunden. Es wurde dann das Cobalt mit Salpetersäure weggeätzt bis auf eine kleine runde Stelle von ca. 0,3 cm Durchmesser, welche die beobachtete Stelle im Diaphragma gerade bedeckte. Nun erwies sich in genau demselben Felde die Drehung gleich 54,2 Minuten; die Differenz ist kleiner, als der wahrscheinliche Beobachtungsfehler, die Drehung ist also durch die Abätzung der nahen Cobalttheile nicht merklich geändert worden.

Da das magnetische Feld sicher im Umfange von 1 cm als homogen betrachtet werden darf und darüber hinaus langsam abnimmt, so beweist der Versuch:

Die nahe umliegenden, stark magnetischen Metalltheile haben auf die Drehung in einem kleinen begrenzten Stücke einer Metallschicht keinen merklichen Einfluss. Um so mehr werden etwaige weiter liegende magnetische Schichtenelemente auf dieselbe ohne Wirkung bleiben. Es folgt:

Die beobachtete Drehung in den benutzten Metallschichten ist derjenigen gleichzusetzen, welche stattfinden würde in einer unbegrenzten ebenen weichen Schicht von gleicher Dicke in einem zu dieser normalen homogenen Felde von derselben Intensität, wie das benutzte an der Beobachtungsstelle hatte.

Maximaldrehung pro Längeneinheit.

§ 25. Für elf möglichst gleichmässige, ca. 8 qcm grosse Schichten wurden die Drehungen an fünf verschiedenen Stellen

bei einer Feldintensität von 17000 C.-G.-S. bestimmt, wobei sie ihrem Maximalwerthe schon ausserordentlich nahe sind (§ 27). Es zeigten die 5 Werthe bei manchen Schichten bedeutende Abweichungen wegen der unvermeidlichen Ungleichmässigkeit der Dicke; ihr Mittel darf jedoch betrachtet werden als die zugehörige Drehung zu der durch Wägung erhaltenen mittleren Dicke der Schicht.

Einigermassen genaue Beobachtungen lassen sich nur anstellen bei Schichten, welche dünner sind als:

Nickel:	$1,0 \cdot 10^{-5}$ cm	(Maximaldrehung 55'),
Cobalt:	$1,2 \cdot 10^{-5}$ "	(" 150'),
Eisen ¹⁾ :	$2,1 \cdot 10^{-5}$ "	(" 250').

Bei Eisen können noch Drehungen bis zu 6° bei hellstem Sonnenlichte constatirt werden.¹⁾

Die Wägung geschah in der Weise, dass nach den optischen Beobachtungen auf zwei Wagen der Gewichtsverlust bestimmt wurde, welcher durch Abätzen der Metallschicht entstand. Die Gewichtsverluste variirten zwischen 0,2 und 0,7 mg; die Unterschiede der 2 Bestimmungen waren trotz aller Vorsichtsmaassregeln zwischen 5 und 25 Proc.

Als specifische Gewichte wurden angenommen: für Cobalt 8,6; für Nickel 8,9.

In den Tabellen 1 und 2 ist in der zweiten Columnne die Dicke d angegeben; in der dritten die mittlere Maximaldrehung E , in der vierten die Maximaldrehung pro Längeneinheit A ; überflüssige Decimalstellen sind weggelassen.

Tabelle 1. (Cobalt).

Nr.	d cm	E Minuten	A Min. pro cm.
1	$0,358 \cdot 10^{-5}$	44,8'	$125 \cdot 10^5$
2	0,610 "	53,8	89 "
3	0,659 "	91,1	138 "
4	0,736 "	82,3	113 "
5	0,890 "	112,3	126 "
6	1,238 "	148,8	120 "
$119 \cdot 10^5$			

1) Kundt, Wied. Ann. 27. p. 195. 1886.

Tabelle 2. (Nickel).

Nr.	d cm	E Minuten	Δ Min. pro cm
1	$0,326 \cdot 10^{-5}$	20,6'	$63 \cdot 10^5$
2	0,591 "	41,9	71 "
3	0,700 "	32,9	47 "
4	0,897 "	38,4	43 "
5	1,019 "	55,6	55 "
			$54 \cdot 10^5$

§ 26. Die Werthe von Δ weichen natürlich stark voneinander ab, und zwar zeigt in beiden Tabellen Nr. 2 die grösste Abweichung; es war der betreffende Gewichtsverlust auch nur ca. 0,4 mg.

Indem den Zahlen Werthe beigelegt wurden, welche den Dicken proportional waren, ergab sich die zu unterst stehende Zahl als die wahrscheinlichste; dieselbe weicht vom arithmetischen Mittel fast nicht ab, und zwar für Cobalt (arithmetisches Mittel 117) und Nickel (arithmetisches Mittel 55,5) in entgegengesetztem Sinne; dies beweist, dass eine gesetzmässige Zu- oder Abnahme von Δ mit der Dicke nicht stattfindet.

Es gilt demnach auch für Cobalt und Nickel der Satz:

I. In Metallschichten ist die magnetische Maximaldrehung der Polarisationssebene des durchgehenden Lichtes der Dicke proportional.

Die Maximaldrehung pro Längeneinheit ist für rothes Licht in

Nickel: $\Delta = 89\,000^\circ$ pro Centimeter,

Cobalt: $\Delta = 198\,000^\circ$ " " ,

Eisen¹⁾: $\Delta = 209\,000^\circ$ " " .

In Zinnoberkrystallen beträgt die natürliche Drehung für die äusserste ultraviolette Cadmiumlinie wahrscheinlich nicht viel weniger als 35000° pro Centimeter²⁾; sie ist mit der magnetischen Maximaldrehung für rothes Licht in Nickel vergleichbar.

1) Kundt, Wied. Ann. 27. p. 197. 1886.

2) Groth, Physikalische Krystallographie. p. 387. 1885, gibt für diese Linie im Quarz den Werth 2360° pro Centimeter, und nach Des Cloizeaux dreht Zinnober 15 mal stärker als Quarz (ebenda p. 382).

Drehungscurven.

§ 27. Für 3 Cobalt- und 3 Nickelschichten wurde die Abhängigkeit der Drehung von der Feldintensität bestimmt; sie wurde dazu in sieben verschiedenen Feldern gemessen; jedesmal wurde vorher und nachher die Feldintensität bestimmt, um den Einfluss etwaiger Stromänderungen zu eliminieren. Die einzelnen Einstellungen zeigten erhebliche Unterschiede; jedoch glaube ich, der aus den Beobachtungsreihen als Mittel entnommenen einfachen Drehung sicher zu sein auf 2 bis 4 Minuten, je nach der Dicke der Schicht.

Die Tabellen 3 und 4 geben die Endresultate. Die zweite Columnne enthält die Feldintensität \mathfrak{H}_a , die dritte die zugehörige Transversalmagnetisirung \mathfrak{I} einer unbegrenzten Platte des betreffenden Metalles, welche den ausgezogenen Curven der Fig. 2 entnommen ist und für das von Rowland untersuchte Material gilt, dessen chemische Zusammensetzung (§ 14) angegeben ist.

In der vierten Columnne sind die beobachteten Drehungen ε verzeichnet, welche nach § 24 denjenigen in der unbegrenzten Schicht gleich sind. Das Verhältniss ε/\mathfrak{I} ergibt sich nun als nahezu constant; die Uebereinstimmung lässt sich graphisch am besten übersehen, und es wurde daher die Curve ermittelt, deren Ordinaten denjenigen der Magnetisirungscurve proportional sind, und welche den Beobachtungen am besten entspricht. Da, wie schon bemerkt, die Gleichung der letzteren Curve unbekannt ist, musste dies in der Weise geschehen, dass erst der Quotient ε/\mathfrak{I} berechnet wurde; jedem Quotienten wurde dann ein der entsprechenden Drehung proportionaler Werth beigelegt, und so der wahrscheinlichste Quotient ermittelt; durch Multiplication der Magnetisirung \mathfrak{I} mit diesem Werthe wurde die gesuchte Curve erhalten.

Ihre Ordinaten, die berechneten Drehungen ε , findet man in der fünften Columnne, und die Differenzen gegen die beobachteten in der sechsten.

Tab. 3 ist in Fig. 4, Tab. 4 in Fig. 5 graphisch aufgetragen; die punktirten Linien stellen die berechneten Werthe dar; es ist zu bemerken, dass die Abscisse des

„Biegepunktes“ immer dieselbe bleibt, da die proportionalen Aenderungen der Ordinaten auf sie keinen Einfluss haben.

Die beobachteten Punkte sind in üblicher Weise durch gerade Linien verbunden; selbstverständlich verdienen bei einer Beurtheilung des Curvenverlaufs nicht diese letzteren Beachtung, sondern die Punkte.

Tabelle 3 (Cobalt).

Nr.	Φ_a C.-G.-S.	Σ C.-G.-S.	ε beobachtet	ε berechnet	Differenz
Co I					
1	2110	169	5,6'	3,3'	-2,3'
2	4190	334	5,6	6,6	+1,0
3	6170	490	9,4	9,6	+0,2
4	8070	652	12,6	12,8	+0,2
5	10200	777	14,9	15,3	+0,4
6	13200	860	14,6	17,0	+2,4
7	17000	871	16,4	17,1	+0,7
	∞	880	—	17,3	—
Co II					
1	2330	186	8,9'	10,4	+1,5
2	4870	388	21,4	21,3	-0,1
3	7580	596	35,1	32,8	-2,3
4	9230	711	36,9	39,1	+2,2
5	12000	846	43,8	46,5	+2,7
6	14700	867	48,6	47,6	-1,0
7	16900	871	50,0	47,9	-2,1
	∞	880	—	48,2	—
Co III					
1	2030	161	17,7'	15,8'	-1,9'
2	4570	365	37,3	35,8	-1,5
3	6720	532	45,2	52,2	+7,0
4	8620	671	65,0	65,9	+0,9
5	11300	830	77,5	81,4	+3,9
6	13700	864	89,4	84,8	-4,6
7	17100	871	88,3	85,4	-2,9
	∞	880	—	86,3	—

Tabelle 4. (Nickel).

Ni I					
1	2290	182	8,2'	6,4'	-1,8'
2	4140	329	12,2	11,6	-0,6
3	7450	489	17,0	17,3	+0,3
4	9140	491	15,3	17,3	+2,0
5	12100	492	17,8	17,4	-0,4
6	14600	492	17,0	17,4	+0,4
7	16900	493	16,6	17,5	+0,9
	∞	494	—	17,5	—

Nr.	Φ_a c.-g.-s.	Φ c.-g.-s.	ε beobachtet	ε berechnet	Differenz
Ni II					
1	2160	172	12,6	9,8	-2,8
2	4100	326	18,7	18,6	-0,1
3	5550	496	23,0	24,9	+1,9
4	7290	488	24,9	27,8	+2,7
5	11600	492	27,8	28,1	+0,3
6	14600	492	28,7	28,1	-0,6
7	17100	493	29,3	28,2	-1,1
	∞	494	—	28,2	—
Ni III					
1	1530	122	19,3	13,0	-6,3
2	3560	282	35,7	30,1	-5,6
3	5390	425	47,1	45,4	-1,7
4	7870	490	47,2	52,3	+5,1
5	10400	492	49,6	52,4	+2,8
6	13400	492	46,3	52,5	+6,2
7	17200	493	47,0	52,6	+5,6
	∞	494	—	52,7	—

Discussion.

§ 28. Eine Betrachtung der Tabellen und Curven führt zu dem Schlusse:

Für sämtliche Cobaltschichten sind die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Drehungen kleiner als die möglichen Beobachtungsfehler (Co III Nr. 3 enthält augenscheinlich einen grösseren Fehler). Für Ni I und Ni II ebenfalls.

Ni III zeigt Abweichungen, welche nicht mehr ausschliesslich durch Fehler bedingt sein können; jedoch ist der Charakter der beobachteten Curve unverkennbar derselbe wie derjenige der berechneten; nur die Abscisse des Biegepunktes ist kleiner, ca. 5500 statt 6200; dies ist vollkommen erklärlich durch die verschiedene chemische Zusammensetzung von Rowland's Ringen und meinen Schichten (§ 17), und theilweise vielleicht auch durch die verschiedene magnetische Vorgeschichte.

Einige Curven scheinen beim Biegepunkte weniger scharf gebogen als die berechneten; dies ist ganz unwesentlich und, wie schon bemerkt, zu erklären durch die sehr wahrschein-

liche Annahme einer starken Retentionsfähigkeit der Schichten (§ 17).

Beobachtung und Berechnung zeigen demnach eine genügende Uebereinstimmung, welche zur Aufstellung des Satzes berechtigt:

II. In magnetisch weichen Cobalt- und Nickelschichten ist die Drehung der Polarisationssebene des durchgehenden Lichtes der Transversalmagnetisirung proportional.

In directerer Weise wird sich dieses Ergebniss kaum prüfen lassen.

§ 29. Es liegt nahe, diesen Satz am Verhalten des Eisens zu prüfen; hier tritt die Schwierigkeit auf, dass für kohlenfreies Eisen keine für diesen Zweck brauchbaren magnetischen Messungen vorliegen. Ich war daher genöthigt, Rowland's Angaben für das kohlenhaltige „Burden's best“ Eisen zu vergleichen mit den Kundt'schen magnetooptischen Messungen für galvanoplastische Schichten.

Die Curven sind genau nach demselben Verfahren berechnet, wie es oben (§ 27) angegeben, und in Fig. 3 graphisch dargestellt. Wie zu erwarten war, stimmen Beobachtung und Berechnung nicht so gut wie bei Cobalt und Nickel; es zeigen jedoch die beobachteten Punkte eine Lagerung, deren Charakter wieder derselbe ist (Fe I Nr. 2 enthält augenscheinlich einen grösseren Fehler), und zwar ist die Abscisse des Biegepunktes ca. 15000 statt 17440, also 15 Proc. kleiner als die berechnete. Inwiefern dieser Unterschied durch die chemische Verschiedenheit zu erklären ist, lässt sich nicht übersehen.

Die Abweichung kann aber auch vollständig oder theilweise aus anderen Gründen erklärt werden. Nach einer gefälligen Mittheilung von Herrn Prof. Kundt sind die Bestimmungen des Feldes bei seinen ersten Untersuchungen mehr gemacht worden, um eine angenäherte Orientirung über dessen Grösse zu erhalten, als um dessen absoluten Werth genau zu ermitteln.

Namentlich die Umrechnung der Verdet'schen Constante des Wassers wegen der Rotationsdispersion von Na-

triumlicht auf rothes Licht¹⁾ nach Verdet's Angaben kann ungenau sein; es gibt u. a. H. Becquerel für diese Dispersion zwischen den *C*- und *D*-Linien schon einen um 4 Proc. verschiedenen Werth an (0,77 statt 0,80).²⁾ Wie oben bemerkt (§ 20), kann die Rotationsdispersion zwischen dem durch verschieden dicke, dem Auge wenig verschieden scheinende rothe Gläsern gegangenen Lichte 8 Proc. betragen.

Es ist daher sehr möglich, dass die angegebenen Feldintensitäten erheblich von den wirklich benutzten abweichen, und eine solche Abweichung zugleich mit der von der chemischen Verschiedenheit herrührenden würde die Abscisse des Biegepunktes entsprechend ändern. Dies tritt aus Tab. 5 deutlich hervor, wo die Feldintensitäten um 15 Proc. grösser angenommen sind; die Anordnung der Columnen ist dieselbe wie für die Tab. 3 und 4.

Tabelle 5. (Fe III).

Nr.	\mathfrak{F}_a c.-g.-s.	\mathfrak{I} c.-g.-s.	ε beobachtet	ε berechnet	Differenz
1	5300	422	107,4'	90,4'	-17,0'
2	10800	862	190,2	184,6	-5,6
3	16100	1279	264,6	274,0	+ 9,4
4	20900	1386	290,1	297,0	+ 6,9
5	33600	1389	291,3	298,1	+ 6,8
	∞	1390	—	298,4	—

Wie ersichtlich, stimmen Beobachtung und Berechnung nunmehr genügend überein. Es ist also kein Grund vorhanden, zu bezweifeln, dass der aufgestellte Satz II auch für Eisen gelte.

In Fig. 3 ist noch die von Hrn. Kundt für die Reflexion an Eisen gegebene Curve dargestellt; wie es scheint, ist auch diese Drehung numerisch proportional der Magnetisirung.

Folgerungen.

Theoretischer Ausdruck.

§ 30. Es lässt sich für die Erfahrungsthatfachen ein theoretisch einfacher Ausdruck gewinnen; irgend welche hypothetische Annahmen werden dazu nicht gemacht werden.

1) Kundt, Wied. Ann. 27. p. 195. 1886.

2) Wiedemann, Electricität. 3. p. 935.

Hingegen ist es gerechtfertigt, das gefundene Resultat ohne weiteres auszudehnen auf strahlende Energie jeglicher Wellenlänge, statt sich zu beschränken auf Licht von der Wellenlänge $6,44 \cdot 10^{-5}$ cm.

Experimentell ist nachgewiesen, dass die Drehung der Polarisationssebene der normal durchgehenden Strahlung in weichen Eisen-, Cobalt- und Nickelschichten proportional der Dicke und der Magnetisirung ist:

$$(3) \quad \epsilon = \Psi \times (\Im \cdot d),$$

wo Ψ eine näher zu besprechende Constante ist.

Da die Magnetisirung eine gleichförmige (§ 13), so ist das Product $(\Im \cdot d)$ gleich der Zunahme des Magnetisirungspotentials von einer Seite der Schicht zur anderen. Das Resultat bleibt wahr für eine beliebig dünne Schicht, also:

Die Drehung für die normal durchgehende Strahlung ist in einer isotropen einfachen magnetischen Schale deren Stärke proportional:

$$(4) \quad \epsilon = \Psi \cdot \varphi.$$

Dies gilt auch noch, wenn die Strahlung nicht normal durchgeht, weil in einer schiefen Richtung die Magnetisierungscomponente allerdings geringer ist, die durchlaufene Strecke aber im selben Verhältniss länger.

Selbstverständlich wird hier blos die rein magnetische Drehung gemeint, welche die geradlinigen Schwingungscomponenten der durchgehenden Strahlung in der Schicht selbst erfahren; eine Drehung oder eine elliptische Polarisierung an den Grenzen ist nicht in den Kreis dieser Betrachtungen zu ziehen.

Mittelst eines einfachen Summirungsverfahrens kann obige Behauptung ohne weiteres ausgedehnt werden auf complexe magnetische Schalen und allgemein auf inductiv lamellar magnetisirte Körper. Wobei für „Stärke“ zu lesen ist „Magnetisirungspotential“; letzteres besteht nur in einem derartig magnetisirten Körper und ist gleich der Summe der Stärken der durchlaufenen constituirenden einfachen Schalen (nebst einer Constanten).

Zu den lamellar magnetisirten Körpern gehören nun in erster Reihe sämtliche inductiv magnetisirte Substanzen von

geringer Susceptibilität. Hr. Kundt¹⁾ hat schon bemerkt, dass für solche Körper die Drehung der Magnetisierungscomponente proportional zu setzen sei, wenigstens soweit die vorhandenen Messungen gehen.

Die stark magnetischen Körper sind alle sehr undurchsichtig. Eine Drehung der Polarisationssebene ist in ihnen überhaupt nur zu constatiren, wenn sie die Gestalt äusserst dünner Schichten haben. Man überzeugt sich leicht, dass solche immer lamellar magnetisirt werden, wie auch ihre Dicke sich ändern mag, und in welcher Weise sie auch in einem beliebigen Felde aufgestellt werden. Die Beschränkung auf lamellare Magnetisirung schadet also der Allgemeinheit des aufzustellenden Satzes nicht.

§ 31. Maxwell hat die seiner Zeit bekannten Gesetze zusammengefasst in einen Satz, welcher mit einigen unwesentlichen Aenderungen lautet:

„Die Drehung ist algebraisch gleich der Abnahme des magnetischen Potentials von der Eintritts- zur Austrittsstelle der Strahlung, multiplicirt mit der Verdet'schen Constante.“²⁾

Da die Erscheinungen in Eisen, Cobalt und Nickel sich diesem Satze nicht fügen, wäre statt dessen folgender aufzustellen:

III. Die magnetische Drehung der geradlinigen Schwingungscomponenten der in beliebiger Richtung durch einen isotropen, weichen, lamellar magnetisirten Körper gehenden Strahlung ist algebraisch gleich der Zunahme des Magnetisierungspotentials von der Eintritts- zur Austrittsstelle, multiplicirt mit einer Constanten Ψ .

$$(5) \quad \varepsilon = \Psi \cdot \Phi.$$

Der Zusatz „algebraisch“ soll ausdrücken, dass nicht nur die Drehung dem betreffenden Vector numerisch proportional ist, sondern dass auch ihr Sinn, auf die Richtung des Vectors bezogen (§ 4), durch das Zeichen der Constante gegeben ist.

1) Kundt, Wied. Ann. 27. p. 192. 1886.

2) Maxwell, Treatise. 2. Ed. 2. p. 411.

So ist beispielsweise für Wasser:

1) die Verdet'sche Constante positiv; der Sinn der Drehung ist positiv, bezogen auf die Richtung der Abnahme des magnetischen Potentials (die Richtung des magnetischen Feldes);

2) die Constante Ψ negativ; der Sinn der Drehung ist negativ, bezogen auf die Richtung der Zunahme des Magnetisirungspotentials (die Richtung der Magnetisirung).

§ 32. Die Constante Ψ ist eine physikalische Grösse von der Dimension $[L^{-1/2} M^{-1/2} T]$. In einer gegebenen Substanz ist sie eine experimentell noch näher zu bestimmende Function von der Wellenlänge der durchgehenden Strahlung und vielleicht auch von der Temperatur.

Sie hat in allen chemischen Verbindungen einen endlichen positiven oder negativen Werth. Gemenge, resp. Lösungen zeigen wahrscheinlich ein complicirteres Verhalten, und es ist möglich, dass darin das Verhältniss Ψ in eine rein mathematische Constante übergehen würde, welche Null und unendlich werden könnte. Dies liesse sich nur auf experimentellem Wege entscheiden; und es empfiehlt sich daher vorläufig, die Betrachtung von Lösungen auszuschliessen, und die Constante Ψ einstweilen nicht zu benennen; ihre Definition lautet:

Die Constante Ψ für eine Strahlung von bestimmter Wellenlänge ist algebraisch gleich der Drehung, welche die Polarisationssebene einer solchen Strahlung um die Magnetisirungsrichtung erfahren würde, wenn sie eine Platte von der Dicke Eins und der Transversalmagnetisirung Eins senkrecht durchsetzte.

Drehung in verschiedenen Substanzen.

§ 33. Auch vom praktischen Standpunkte aus empfiehlt sich die Einführung der Constanten Ψ für Eisen, Cobalt und Nickel, wofür es keine Verdet'sche Constante gibt. Für andere Substanzen ist selbstverständlich die Verdet'sche Constante bis jetzt für viele Zwecke brauchbarer. Wenn letztere für eine Substanz bekannt ist, so braucht man zur Ermittlung der Constanten Ψ nur noch die relative Sus-

ceptibilität gegen Wismuth zu bestimmen, was ja ziemlich einfach ausführbar ist.

Es ist die Constante Ψ gleich der Verdet'schen Constante dividirt durch die absolute Susceptibilität:

$$(6) \quad \Psi = \omega / \kappa;$$

für alle diamagnetischen Körper hat sie also das Vorzeichen entgegengesetzt demjenigen der Verdet'schen Constante.

Für die Eisen-, Cobalt- und Nickelschichten erhält man die Constante Ψ , indem man die Drehung pro Längeneinheit dividirt durch die zugehörige Magnetisirung. Die Resultate sind in Tab. 6 verzeichnet; in der dritten Columne stehen die Maximaldrehungen pro Längeneinheit A in Bogenmaass (§ 26); in der vierten die Wellenlängen λ . In der fünften die Maximaldifferenz δn der Brechungsindices für die beiden entgegengesetzt circularpolarisirten Strahlen; dieselbe ist berechnet aus der Gleichung $\delta n = A \cdot \lambda / \pi$. In der sechsten Columne sind die Magnetisirungen \mathfrak{J} verzeichnet, welche zu den in der zweiten gegebenen Feldern \mathfrak{H}_a gehören; diese weichen von den Maximalwerthen nur äusserst wenig ab. Endlich findet man in der siebenten Columne die Constante $\Psi = A / \mathfrak{J}$.

Tabelle 6.

Metall	\mathfrak{H}_a C.-G.-S.	A Bogenm.	λ cm	δn	\mathfrak{J} C.-G.-S.	Ψ C.-G.-S.
Fe	30000	+3650	$6,56 \cdot 10^{-5}$	0,078	+1389	+2,63
Ni	17000	+1560	6,44. "	0,032	+ 493	+3,15
Co	17000	+3470	6,44. "	0,071	+ 871	+3,99

§ 34. In Tab. 7 gebe ich die Constante Ψ für 12 Substanzen in absolutem Maasse an, natürlich unter Benutzung von Bogenmaass für die Drehungen.

In der dritten Columne ist die absolute Susceptibilität verzeichnet; dieselbe ist für Wismuth¹⁾ $-1,415 \cdot 10^{-5}$; daraus sind die Zahlen für die anderen Substanzen nach Faraday's Angaben²⁾ berechnet.

1) v. Ettingshausen, Wied. Ann. 17. p. 272. 1882.

2) Faraday, Exp. Res. 3. p. 502.

Tabelle 7.

Nr.	Substanz	α	ω C.-G.-S.	λ cm	Ψ C.-G.-S.
1	Cobalt	—	—	$6,44 \cdot 10^{-5}$	+ 3,99
2	Nickel	—	—	6,44 . "	+ 3,15
3	Eisen	—	—	6,56 . "	+ 2,63
4	Sauerstoff; 1 atm.	$+0,0126 \cdot 10^{-5}$	$+0,000\ 179 \cdot 10^{-51}$	5,89 . "	+ 0,014
5	Schwefelsäure	$-0,0751 \cdot "$	$+0,302 \cdot "$	5,89 . "	- 4,0
6	Wasser	$-0,0694 \cdot "$	$+0,377 \cdot "$	5,89 . "	- 5,4
7	Salpetersäure	$-0,0693 \cdot "$	$+0,356 \cdot "$	5,89 . "	- 5,6
8	Alkohol	$-0,0566 \cdot "$	$+0,330 \cdot "$	5,89 . "	- 5,8
9	Aether	$-0,0541 \cdot "$	$+0,315 \cdot "$	5,89 . "	- 5,8
10	Arsenchlorür	$-0,0876 \cdot "$	$+1,222 \cdot "$	5,89 . "	-14,9
11	Schwefelkohlenstoff	$-0,0716 \cdot "$	$+1,222 \cdot "$	5,89 . "	-17,1
12	Faraday's Glas, geschmolzen	$-0,0982 \cdot "$	$+1,738 \cdot "$	5,89 . "	-17,7

Die vierte Columnne gibt die Verdet'sche Constante; absolut ist dieselbe für Wasser¹⁾ und Schwefelkohlenstoff⁵⁾ bekannt; die übrigen Werthe sind nach verschiedenen relativen Angaben berechnet. In der fünften Columnne findet man die Wellenlänge der Strahlung, wofür die Constanten Ψ der sechsten Columnne gelten; letztere sind erhalten, indem die vierte Columnne durch die dritte dividirt wurde.

§ 35. Interessant wäre es gewesen, auch für andere Verbindungen, welche Eisen, Cobalt, Nickel und andere magnetische Metalle enthalten, die Constante Ψ zu ermitteln; dafür liegen leider keine genügenden Angaben vor, und zudem sind diese Substanzen immer untersucht als Lösungen, welche vorläufig ausgeschlossen bleiben (§ 32).

Das Verhalten von concentrirter Eisenchloridlösung (ca. 60 Proc. Salz) kann man aber sicher betrachten als in weit überwiegendem Maasse von dem Salze bedingt; dessen Sus-

1) H. Becquerel; Wiedemann, Electricität. 3. p. 942.

2) H. Becquerel; Wiedemann, Electricität. 3. p. 932.

3) de la Rive; Wiedemann, Electricität. 3. p. 926.

4) Arons, Wied. Ann. 24. p. 180. 1885.

5) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 37. p. 146. 1884.

ceptibilität¹⁾ und Verdet'sche „Constante“²⁾ sind, wie es scheint, nicht ganz constant. Vernachlässigt man die Abweichungen, so findet man mit dem von Borgmann³⁾ angegebenen Werthe der Susceptibilität $[+4,88 \cdot 10^{-5}]$ die Constante Ψ für rothes Licht ungefähr gleich $-0,3$ C.-G.-S. Dieser Werth liegt demjenigen für festes Eisenchlorid wohl ziemlich nahe und ist auffallend gering.

§ 36. Das Zeichen der Constante Ψ kann für eine grosse Menge von Substanzen angegeben werden⁴⁾; es ist:

Positiv für Eisen, Cobalt, Nickel, Sauerstoff; alle Salze von Nickel, Cobalt und Mangan (magnetisch).

Negativ für alle magnetischen Eisensalze; auch für das diamagnetische Kaliumeisencyanür, Arsenchlorür, Schwefelkohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, schweflige Säure, Alkohol, Aether, Wasser, Glas und die grosse Mehrzahl der anderen diamagnetischen Substanzen.

Allgemein kann bis jetzt nur ausgesagt werden:

Positiv für magnetische Elemente.

Negativ für diamagnetische Verbindungen, welche keine Bestandtheile enthalten, die in freiem Zustande magnetisch sind.

Für Verbindungen mit magnetischen und diamagnetischen Bestandtheilen (Sauerstoffverbindungen, Eisensalze, Nickelsalze etc. etc.) hebt sich kein Gesetz hervor, was das Zeichen der Constanten Ψ betrifft.

Es werden sich vielleicht Beziehungen zwischen der Constanten Ψ und anderen optischen Eigenschaften der Körper aufstellen lassen; sie ist nicht proportional dem Ausdrucke $n^2(n^2 - 1)$, wo n der Brechungsindex ist.

Die Körper mit anomaler magnetischer Rotationsdispersion, nämlich Eisen, Cobalt, Nickel⁵⁾ und Sauerstoff⁶⁾ haben

1) Wiedemann, Electricität. 3. §§ 953—955.

2) Stscheglaieff, Wied. Ann. 28. p. 177. 1886.

3) Borgmann, Beibl. 3. p. 812. 1879.

4) Siehe Mascart et Joubert, Électricité et Magnétisme 2. p. 864. Ueber viele Substanzen herrscht noch Zweifel.

5) Kundt, Wied. Ann. 23. p. 237. 1884.

6) Becquerel, Wiedemann, Electricität. 3. p. 942.

auch alle eine positive Constante Ψ ; ob dieser Zusammenhang allgemein gilt, mag dahingestellt bleiben.

Schluss.

§ 37. Ebenso wie früher die Poisson'sche Hypothese der zwei Fluida und die ursprüngliche Ampère'sche Annahme der Molecularströme fallen mussten, als Joule¹⁾ und J. Müller ein Maximum der Magnetisirung nachgewiesen hatten, so scheitern jetzt an dem von Hrn. Kundt gefundenen Maximum der magnetischen Drehung die bisherigen Erklärungsversuche für diese Erscheinung.

Die aus der electromagnetischen Lichttheorie sich ergebende Gleichung Maxwell's²⁾ und die auf dem Hall'schen Phänomen fussende Theorie von Rowland³⁾ sind im Einklang mit dem Verdet'schen Experimentalgesetz, deuten also auf ein Maximum nicht hin.

Der Zusammenhang zwischen Drehung und Magnetisirung legt die Vermuthung nahe, dass letztere die directe Ursache der Drehung sei.

Die magnetische Drehung ist in erster Instanz schon auf circulare Doppelbrechung zurückgeführt.⁴⁾

Für die Magnetisierungserscheinungen ist die einzige plausible, wenn auch unvollkommene, Erklärung in der Hypothese der drehbaren Elementarmagnete zu suchen⁵⁾; letztere werden entweder auf Sir W. Thomson's „molecular vortices“ oder auf die Ampère'schen „Molecularströme“ zurückgeführt.

Danach würde man nun geneigt sein, die circulare Doppelbrechung direct in Beziehung zu bringen zu den „vortices“, resp. den „Molecularströmen“.

Es scheint mir aber jetzt noch an genügenden experimentellen Anhaltspunkten für die Ausarbeitung einer darauf sich basirenden Theorie zu fehlen.

1) Joule's scientific papers (reprint) 1. p. 13.

2) Maxwell, Treatise 2. Ed. 2. p. 424.

3) Rowland, Phil. Mag. (5) 9. p. 432. 1880.

4) Righi, Nuovo Cim. (3) 3. p. 212. 1878 u. Cornu, Compt. rend. 92. p. 1365. 1881 u. 99. p. 1045. 1884.

5) Maxwell, Treatise 2. Ed. Chapters VI, XXI, XXII.

Es wird nicht überflüssig sein, hervorzuheben, dass die Proportionalität von Magnetisirung und Drehung nicht bestimmt beweist, dass letztere eine unmittelbare Wirkung der Magnetisirung sei. Dies geht aus folgender Analogie klarer hervor, welche zugleich den Ideengang vorliegender Arbeit resumirt:

§ 38. Eine magnetisch weiche Schicht wurde zwischen den Polen eines mit zwei Nicols versehenen Electromagneten aufgestellt.

Die Schicht hatte die Dicke Eins und bestand aus dem Metalle M .

Beobachtet wurde mit Licht von der Wellenlänge λ .

\mathfrak{H} war die Feldintensität.

\mathfrak{I} die Magnetisirung der Metallschicht.

δ die am Analysator abgelesene Drehung.

Frühere Versuche hatten ergeben:

$$\delta = f(\mathfrak{H}, \lambda), \quad \mathfrak{I} = \varphi(\mathfrak{H}).$$

Es wurden dann für das Metall M mit einem bestimmten Werthe von λ die Werthe von δ und \mathfrak{I} bei verschiedenen \mathfrak{H} gemessen, resp. aus vorhandenen Messungen berechnet und die Functionen f und φ graphisch aufgetragen.

Sie zeigten einen eigenthümlichen Verlauf, der nicht analytisch ausgedrückt werden konnte. Es stellte sich aber heraus, dass die Ordinaten

Ein Thermometer und ein Siemens'sches Electrodynamometer wurden in ein thermisch isolirtes Calorimeter eingetaucht.

Die Spiralfeder des Electrodynamometers bestand aus dem Metalle M .

Die Höhe ihres Schraubenganges war λ .

\mathfrak{H} war die Stromintensität.

\mathfrak{I} die am Thermometer abgelesene Temperaturzunahme.

δ der am Theilkreise abgelesene Torsionswinkel.

Vorversuche hatten ergeben:

$$\delta = \chi(\mathfrak{H}, \lambda), \quad \mathfrak{I} = \psi(\mathfrak{H}).$$

Es wurden dann für das Metall M mit einem bestimmten Werthe von λ die Werthe von δ und \mathfrak{I} bei verschiedenen \mathfrak{H} am Theilkreise, resp. am Thermometer abgelesen und die Functionen χ und ψ graphisch aufgetragen.

Sie zeigten eine parabolische Form, die durch eine einfache Gleichung ausgedrückt werden konnte. Es stellte sich heraus, dass die Ordinaten

proportional waren. Daraus wurde geschlossen:

$$\delta = \Psi(\lambda) \cdot \mathfrak{J}.$$

Da über den inneren magneto-optischen Mechanismus der Schicht nichts bekannt war, so fragte es sich, ob \mathfrak{J} etwa die directe Ursache von δ wäre.

Um dies zu entscheiden, musste \mathfrak{J} unabhängig von \mathfrak{H} variabel gemacht werden.

Dies war nicht ausführbar, da eine residuelle, von \mathfrak{H} unabhängige, Magnetisirung nicht zum Auftreten gebracht werden konnte. Die Frage blieb unentschieden.

proportional waren. Daraus wurde geschlossen:

$$\delta = \Psi(\lambda) \cdot \mathfrak{J}.$$

Da der innere electrothermische Mechanismus des Apparates als unbekannt vorausgesetzt war, so fragte es sich, ob \mathfrak{J} etwa die directe Ursache von δ wäre.

Um dies zu entscheiden, musste \mathfrak{J} unabhängig von \mathfrak{H} variabel gemacht werden.

Dazu wurde der Apparat auf einen Brenner gestellt; \mathfrak{J} nahm zu; δ blieb aber unverändert. Daraus folgte, dass \mathfrak{J} nicht die unmittelbare Ursache von δ war.

§ 39. Ausser der Bestimmung der Constanten Ψ als Function von der Wellenlänge und vielleicht von der Temperatur (§ 32), lassen sich von Versuchen über das durch Metallschichten transmittirte Licht kaum noch Aufschlüsse erwarten, da, wie gesagt, ihre permanente Magnetisirung unmöglich zu sein scheint.

Von diesem Einwande ist die Drehung bei der Reflexion an Magneten frei; wie am Schlusse des § 29 bemerkt wurde, scheint diese der Magnetisirung ebenfalls proportional zu sein.

Hinsichtlich der experimentellen Erforschung letzterer Erscheinung bestehen noch verschiedene Lücken, zu deren theilweiser Ausfüllung ich vielleicht später beizutragen Gelegenheit haben werde.

Vorliegende Messungen wurden im Jahre 1886 ausgeführt. Es sei mir gestattet, Hrn. Prof. Kundt für seine gütige Unterstützung an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg i. E., Mai 1887.

XIII. Ueber die auf Wasser gleitenden electrischen Funken; von J. Spiess.

(Auszug aus der Dissertation des Verfassers.)

(Hierzu Taf. VII Fig. 6—7.)

Seit der Entdeckung der sogenannten Lichtenberg'schen Staubfiguren und der Karsten'schen Ringfiguren hat man stets die Hoffnung gehegt, dieselben zur Erklärung des Wesens der Electricität, zumal des wunderbaren Vorgangs bei der electrischen Entladung zu verwerthen. Doch scheint bis jetzt noch keine von den zahlreichen Theorien, die man hierüber aufgestellt hat, und unter welchen diejenige des Hrn. W. v. Bezold besonders hervorgehoben zu werden verdient¹⁾, sich einer allgemeinen Anerkennung zu erfreuen. Auch in Bezug auf die sogenannten electrischen Funkenbilder, welche Hr. K. Antolik²⁾ und fast gleichzeitig Hr. de Waha³⁾ entdeckt und beschrieben haben, wurden die Erwartungen, dass sie zur Erklärung der electrischen Entladung verwendet werden könnten, bis jetzt noch getäuscht. Vielmehr glauben Hr. E. Mach und Hr. Wosyka⁴⁾ den Nachweis geliefert zu haben, dass jene Figuren akustischen Ursprungs sind, und man hat sie demnach zu anderen Zwecken (z. B. zu Zeitmessungen) benutzt.

Von den einzelnen Theilen der Funkenbilder haben die helleren kometenschweifähnlichen Zeichnungen, welche sich, unregelmässig angeordnet, senkrecht auf die Längsrichtung des Funkens nach aussen oft weit hinausziehen und welche in den genannten Abhandlungen bald kegelförmige Ausläufer oder lichte Schattirung, bald V-förmige Streifen genannt werden, am meisten die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gezogen. Dieselben werden theils als Wirkungen der Induction, theils als Ergebnisse der Interferenz erklärt, wie aus

1) v. Bezold, Pogg. Ann. 144. p. 337. 1871.

2) K. Antolik, Pogg. Ann. 151. p. 127. 1874.

3) de Waha, Publications de l'institut de Luxembourg 14. p. 24, 65. 1874.

4) E. Mach u. Wosyka, Pogg. Ann. 156. p. 407. 1875.

den bereits citirten¹⁾ und aus den Abhandlungen des Hrn. A. Peters²⁾ hervorgeht. Dagegen glaube ich annehmen zu können, dass von den Spitzen der dreieckigen Ausläufer eine heftigere Bewegung als von den anderen Punkten der Funkenbahn ausgeht, dass dieselben also Hauptexplosionscentren sind, was vor allem aus den Versuchen auf einer Wasseroberfläche deutlich hervorgeht. Auch schloss ich, dass die von Hrn. de Waha³⁾ beschriebenen Ringfiguren mit den genannten Ausläufern in einem engen Zusammenhang stehen müssten, und ich versuchte deshalb, die Ringfiguren und die Funkenbilder gleichzeitig herzustellen. Nach mehreren vergeblichen Versuchen auf festen Oberflächen probirte ich es mit einer Flüssigkeitsoberfläche. Bestreut man nämlich Wasser mit Lycopodiumsamen, so haftet ein Theil derselben fest, während die darüber befindlichen Schichten nur leicht aufliegen und sich durch den geringsten Lufthauch wegblasen lassen. Als ich so das Experiment wiederholte, gelang dasselbe vollkommen; der Funken glitt nicht nur über die Wasseroberfläche, sondern er hinterliess auch deutliche Spuren ähnlich den Antolik'schen Bildern, und die Ringfiguren entstanden ebenfalls, wenn auch nicht so schön wie auf einer Platte.

Bevor ich jedoch auf die Beschreibung meiner Experimente näher eingehe, möchte ich noch auf einen Punkt hinweisen, der Beachtung verdient. Es fiel mir nämlich auf, dass, während die Funken der Batterie nur wenige Millimeter lang waren, die gleitenden diesen Betrag um das Zehnfache und mehr übertrafen. Dieser Umstand ist von allen Physikern, die sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, gar nicht beachtet worden, mit Ausnahme des Hrn. de Waha⁴⁾, der indess die Sache nicht weiter verfolgt zu haben scheint. Die Anordnung der Apparate zu den Experimenten war die denkbar einfachste. Als Electricitätsquelle dienten Holtz'sche Influenzmaschinen; es waren deren zwei, eine

1) cf. auch Pogg. Ann. 154. p. 14. 1875.

2) A. Peters, Pogg. Ann. 156. p. 397, 403. 1875.

3) de Waha, Publications de l'inst. de Luxembourg.

4) de Waha, l. c.

kleinere mit einer beweglichen Scheibe von dem Durchmesser 302 mm und eine grössere mit zwei rotirenden Scheiben, deren Durchmesser 607 mm betrug. Mit den Polen derselben war die Batterie und mit dieser die Arme des allgemeinen Henley'schen Entladers verbunden, unter den Polkugeln schliesslich befand sich die Wasserfläche. Die Entfernung des negativen Poles vom Wasser musste ein wenig kleiner genommen werden als die des positiven; dies ist der einzige Unterschied, welchen ich zwischen den beiden Electricitäten wahrgenommen habe. Die Maschine wurde stets so lange gedreht, bis sich entweder die Batterie von selbst entlud, oder durch das Aufhören des Zischens in jener angezeigt wurde, dass sie sich nicht weiter laden lasse. Die gleitenden Funken entstehen nicht unter allen Umständen; ist die Entfernung der Polkugeln zu klein, so erfolgt die Entladung durch die Luft, ist sie zu gross, so findet nur ein Ausgleich zwischen den Kugeln und dem Wasser statt. In letzterem Falle gewahrt man im dunklen Zimmer auf dem Wasser schöne violette Sterne, an denen die Strahlen, die nach dem anderen Pol zu gehen, länger sind, als die übrigen (Fig. 6). Die Sterne verschwinden nicht vollständig, wenn ein gleitender Funken zu Stande kommt.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen sind der Kürze und besseren Uebersicht halber in der folgenden Tabelle zusammengestellt. In derselben bedeuten: D die Entfernung der Polkugeln innen gemessen, r den Radius der Polkugeln, d_n und d_p resp. die Entfernung des negativen und positiven Poles von dem Wasserspiegel, B die Grösse des inneren Belegs der Batterie, N die Zahl der Umdrehungen der Maschine, welche nöthig war, bis die Entladung erfolgte und in der letzten Spalte F gleitende Funken, St Entladungen mit Sternfiguren, und zwar ist das Verhältniss der Anzahl, wenn bei demselben D beide auftraten, durch die Zeichen Δ vermerkt.

Wir ersehen aus der Tabelle (p. 978) die Grösse der Distanzen, welche für das Zustandekommen der gleitenden Funken die günstigsten sind. Vor allem aber verdient es Beachtung, dass man durch verhältnissmässig geringe Mittel im Stande

ist, sehr grosse Funken herzustellen; und ich bin überzeugt, dass bei Anwendung grösserer Batterien Schlagweiten erzielt werden können, wie sie bis jetzt noch nie dagewesen sind.

Tabelle.

r	d_n	d_p	D	N	B	
26,5	13,0	11,0	124,0	17	gem 676	F
"	10,1	7,4	199,4	17	"	F
"	8,9	6,7	201,3	11	"	St
"	10,0	10,2	200,0	17	"	$F > St$
"	9,0	9,0	161,0	17	"	$F = St$
"	11,0	11,0	266,0	20	"	$F < St$
"	10,0	11,2	260,6	40	1352	$F > St$
"	"	"	260,6	40	96	0
13,1	10,7	9,4	< 85,0	$1\frac{1}{2}$	"	F
"	"	"	85,0	$1\frac{1}{2}$	"	$F = St$
"	"	"	> 85,0	$1\frac{1}{2}$	"	St
"	12,0	12,0	104,0	2	"	$F = St$
"	"	10,0	104,0	2	"	$F > St$
"	9,0	8,4	231,0	10	676	F
"	"	11,0	225,0	20	"	F
"	11,0	"	226,3	20	"	F
"	"	12,7	226,3	20	"	F
"	"	"	235,0	20	"	St
"	"	"	231,0	20	"	$F = St$
"	8,5	11,4	234,0	17	"	F
"	"	"	242,5	17	"	F
"	9,8	12,0	254,0	17	"	F
"	"	"	262,0	18	"	F
"	"	"	291,7	20	"	F
7,5	8,3	10,0	224,0	10	"	F
"	7,3	9,5	191,0	17	"	F
"	9,0	10,0	230,0	10	"	St
"	"	"	224,0	10	"	St
"	8,7	9,0	165,0	12	"	F
"	8,0	"	180,0	15	"	$F = St$
"	"	"	182,0	11	"	$F < St$
"	7,3	9,5	208,0	12	"	$F < St$
"	8,0	11,0	"	12	"	St
"	"	"	"	23	1352	$F > St$
"	"	"	232,0	27	"	F
"	"	"	260,0	30	"	F
"	6,7	12,5	288,0	32	"	F
"	"	"	300,0	24	"	St
"	6,3	"	300,0	25	"	St
"	7,0	10,0	300,0	32	"	F

Dabei ist jedoch zu bemerken, dass die Intensität der electrischen Entladung abnimmt, da dieselbe gewissermassen auseinandergezerrt wird, sich also auf eine grössere Strecke

vertheilt. Trotzdem waren aber die längsten Funken noch im Stande, Zeichencarton von mittlerer Stärke zu durchschlagen, und zwar befanden sich die charakteristischen Durchbohrungen mit den nach aussen aufgeworfenen Rändern stets genau an der Stelle, an welcher das Blatt ins Wasser tauchte. Auch besaßen die gleitenden Funken in hohem Maasse die Fähigkeit zu zünden.

Es ist von vornherein klar, dass der electriche Funke die Wasserfläche in irgend eine Art von Bewegung versetzen muss, und in der That sieht man nach der Entladung Wasserwellen, die am Rande des Gefässes reflectirt werden und untereinander interferiren, doch ist die Beschreibung derselben wegen ihrer kurzen Dauer und wegen ihrer Unregelmässigkeit sehr schwer und undankbar. Wichtiger scheinen mir die Veränderungen der Wasseroberfläche zu sein, welche man durch Bestreuung derselben sichtbar machen kann. Zum Bepulvern kann man irgend welche Substanz verwenden, denn sie übt meist nur einen sehr geringen Einfluss aus, doch verdient *Lycopodium*samen den Vorzug, weil er stets auf der Oberfläche bleibt, während die übrigen gebräuchlichen Pulver nach einiger Zeit versinken. Ich habe drei verschiedene Arten von Bestreuung angewendet.

1. Das *Lycopodium* war so dünn, dass die Oberfläche nicht vollkommen bedeckt war, einzelne Gruppen der Sporen, welche sich gegenseitig angezogen hatten, schwammen frei umher.

2. Die Bepulverung war so dicht, dass die Oberfläche vollständig bedeckt war, jedoch wurden alle Theilchen von dem Wasser festgehalten (man erhält diese Art, wenn man die Fläche dick bestreut und dann die obere Schicht, welche nicht von dem Wasser angezogen wird, vorsichtig abbläst).

3. Die Bestreuung war sehr dick, sodass die Sporen theils frei auf der unteren von Wasser angezogenen Schicht auflagen.

Lässt man über eine nach der ersten Art bestreuten Wasserfläche den electriche Funken gleiten, so gewahrt man eine schwache Bewegung der *Lycopodium*theilchen von den beiden Polen ausgehend in der Richtung des Funkens

und eine sehr starke etwa senkrecht zu derselben am Vereinigungspunkt der beiden ersteren. Die Gesamtheit aller Curven, welche hierbei die einzelnen Sporengruppen zurücklegen, entspricht der Gestalt nach den dreieckigen Ausläufern der Antolik'schen Funkenbilder auf einer angerussten Glasplatte. Man kann 2 bis 4 und noch mehr derartige Strömungen wahrnehmen; bei starken Entladungen gibt es viele, bei schwachen wenige, manchmal sogar nur eine. Diese Bewegungen haben eine rein mechanische Ursache, man kann sie auch auf andere Weise sehr leicht darstellen; lässt man nämlich zwei kleine Holzstäbchen auf einer derartig präparirten Wasseroberfläche so schwimmen, dass das eine ungefähr in der Richtung des anderen liegt, und setzt beide gegeneinander in Bewegung, so entstehen ganz dieselben Strömungen, wie bei den gleitenden Funken. Stossen die Stäbchen in einer geraden Linie zusammen, so bekommt man zwei gleich starke Ströme nach beiden Seiten, lässt man sie sich unter stumpfem Winkel treffen, so wird der eine schwächer und kann sogar ganz ausbleiben. Würde man den Stäbchen eine gabelförmige Gestalt mit ungleich langen Zinken geben, sodass aber jede Zinke des einen Stäbchens genau in eine Lücke des anderen passte, so könnte man auch drei und mehr Strömungen durch das Zusammenstossen derselben hervorrufen.

Wir sehen also, dass die electrische Entladung — ich will nicht direct sagen — darin besteht, dass hier Luft und Wassertheilchen von den beiden Polen aus gegeneinander strömen, dass sie aber doch mindestens von einer derartigen Bewegung begleitet ist. Und zwar ist dieselbe in den meisten Fällen nicht einfach, sondern sie besteht aus mehreren Elementarströmungen, die entweder verschiedene Geschwindigkeit besitzen oder nicht gleichzeitig beginnen, sodass ein Zusammenstoss von zwei derselben auf der ganzen Bahn stattfinden kann. Diese Vereinigungspunkte sind die oben erwähnten Hauptexplosionscentren, und von ihnen gehen die Schallbewegungen aus, wie durch die Ringfiguren deutlich bewiesen wird. Einen Moment lang liegen dann die wesentlich positiven und negativen Elemente streifenweise neben-

einander, und nun findet der eigentliche Ausgleich statt, welcher sich durch die verschiedenen Parallelschichten in den Antolik'schen Bildern charakterisirt, vornehmlich durch die „Strahlschicht“, und welchen man sich so denken kann, dass die einzelnen Elemente durch gegenseitige Einwirkung (Anziehung und Abstossung) mit grosser Heftigkeit diejenige Lage zu einander wieder zu gewinnen suchen, welche sie, bevor das Wasser und die Luft electricisch geladen wurden, inne hatten; dieser Vorgang wirkt auf das Auge als Lichterscheinung. Denn ganz zweifellos ist es nicht dieselbe Bewegungsart, welche auf das Ohr und das Auge des Beobachters wirkt, da ja die Lichtschwingungen unendlich viel schneller sind, als die Schallbewegungen.

Bei den Versuchen mit Wasserflächen, welche nach der ersten Art bestreut sind, kann man noch eine geraume Zeit nach der Entladung die Bewegung des *Lycopodiums* beobachten, wendet man die zweite Art an, so ist dies nicht mehr möglich, dagegen hinterlässt dann der Funke ein deutliches Bild (Fig. 7). Die beiden „Aufspringepunkte“ sind die Centren von Sternen, deren Radien 6—8 an der Zahl, sich reich verzweigen und verwaschene Ränder zeigen, dagegen aber eine scharf ausgeprägte Mittellinie besitzen, die man bis in die feinsten Verzweigungen verfolgen kann. Die beiden Pole zeigen, abgesehen von einer unbedeutenden Grössendifferenz, absolut keinen Unterschied. Die Verbindung derselben bildet ein breites helleres Band von unregelmässiger Gestalt mit ziemlich scharfen Rändern. Die kometenschweifähnlichen Ausläufer der Antolik'schen Bilder sind hier durch eigenthümliche Zeichnungen repräsentirt, welche mit Blumenkelchen auf langen Stielen einige Aehnlichkeit besitzen; sie sind vornehmlich an den Biegungen des Funkenweges zu finden und entsprechen den Strömungen, welche bei einer nach der ersten Art bestreuten Wasserfläche senkrecht zur Funkenbahn wahrgenommen werden können. Vergleichen wir nun einmal die auf einer Russfläche und auf Wasser gleitenden Funken, so finden wir eine Reihe wesentlicher Unterschiede. Der auffallendste ist wohl das Vorhandensein der Sterne an den sogenannten Aufspringepunkten, welche

bei den Antolik'schen Bildern nur rudimentär vorkommen. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass der mittlere Theil der Bilder auf Wasser licht und fast gleichmässig breit ist, während bei den Russfunkenbildern der innerste Theil geschichtet ist und sich von dem Aufspringepunkte nach der Mitte zu verschmälert. Ferner fehlt bei jenen die strahlige Grenzschrift, und schliesslich haben die Ausläufer, wie schon oben bemerkt wurde, bei beiden eine verschiedene Gestalt.

Wendet man endlich die dritte Art der Bestreuung an, so entstehen um die Strahlen der Polsterne wallähnliche Erhöhungen und ausserdem ringförmige concentrische Figuren, welche vornehmlich in der Richtung der Ausläufer liegen und offenbar dieselbe Ursache wie diese haben; sie sind ebenfalls in der Fig. 7 angedeutet. Jedoch bilden sie sich nicht so vollkommen aus, wie sie Hr. de Waha beschrieben hat, da erstens immer auch bei festen Unterlagen mehrere Funken nöthig sind, um dieselben scharf hervortreten zu lassen, und da ferner die auf Wasser gleitenden Funken nie denselben Weg wieder nehmen, wodurch sich auch die Lage der Hauptexplosionscentren fortwährend ändert. Es ist übrigens unverkennbar, dass bei dieser letzten Bestreuungsart das *Lycopodium* einen isolirenden Einfluss ausübt, denn selbst unter den günstigsten Bedingungen erhält man vorwiegend Sternentladungen.

Aus den hier beschriebenen Versuchen geht hervor, dass ich mich der bisherigen Erklärungsweise der sogenannten gleitenden Funken, nach welcher dieselben gewissermassen auf die berusste Platte aufspringen und dann weiter gehen, nicht anschliessen kann. Vielmehr scheint es mir klar, dass man es hier nicht mit einer einzigen Entladung, sondern mit drei verschiedenen zu thun hat; die beiden Pole induciren in dem Wasser oder vielmehr auf der Oberfläche desselben die ungleichnamige Electricität und vertreiben gewissermassen die gleichnamige. Ist dann die Spannung gross genug geworden, so findet ein dreifacher Ausgleich statt. Diese Erklärungsweise wird gestützt durch die Sternentladungen, welche offenbar zwei verschiedene Funken sind (nur findet kein Ausgleich auf dem Wasser statt, weil die Entfernung zu gross ist).

**XIV. Ueber einen Einfluss des ultravioletten
Lichtes auf die electriche Entladung;
von H. Hertz.**

(Hierzu Taf. VII Fig. 8–11.)

In einer Reihe von Versuchen, welche ich über die Resonanzerscheinungen zwischen sehr schnellen electricen Schwingungen angestellt und kürzlich veröffentlicht habe¹⁾, wurden durch dieselbe Entladung eines Inductoriums, also genau gleichzeitig, zwei electriche Funken erregt. Der eine derselben, der Funke *A*, war der Entladungsfunke des Inductoriums und diente zur Erregung einer primären Schwingung. Der zweite, der Funke *B*, gehörte der inducirten secundären Schwingung an. Der letztere war ziemlich lichtschwach, seine maximale Länge war in den Versuchen genau zu messen. Als ich nun gelegentlich zur Erleichterung der Beobachtung ein verdunkelndes Gehäuse um den Funken *B* anbrachte, bemerkte ich, dass innerhalb des Gehäuses die maximale Funkenlänge sehr merklich kleiner war, als sie vorher gewesen. Bei successiver Entfernung der einzelnen Theile des Gehäuses fand sich, dass nur derjenige Theil desselben die benachtheiligende Wirkung ausübte, welcher die dem Funken *A* zugekehrte Seite des Funkens *B* deckte. Die dort befindliche Wand aber zeigte die Wirkung nicht allein, wenn sie sich in unmittelbarer Nähe des Funkens *B* befand, sondern ebenso, wenn sie in grösserer Entfernung von *B* zwischen die Funken *A* und *B* eingeschoben wurde. Die Erscheinung war bemerkenswerth genug, um ein näheres Eingehen auf dieselbe herauszufordern. Ich theile im Folgenden die Thatsachen mit, welche ich im Verlaufe der Untersuchung festzustellen vermochte.

1. Auf eine electrostatische oder electrodynamische Schutzwirkung lässt sich die Erscheinung nicht zurückführen. Denn nicht allein gute Leiter zeigten, zwischen *A* und *B* eingeschoben, die Wirkung, sondern auch vollkommene Nicht-

1) Hertz, Wied. Ann. 31. p. 421. 1887.

leiter, insbesondere Glas, Paraffin, Hartgummi, welche doch eine Schutzwirkung nicht ausüben vermögen. Wiederum Metallgitter von grobem Gewebe zeigten einen Einfluss nicht, während sie doch zur Schutzwirkung hinreichen.

2. Der Umstand, dass die beiden Funken *A* und *B* synchronen sehr schnellen Schwingungen entsprachen, war unwesentlich. Denn wenn auf irgend eine andere Weise gleichzeitig zwei Funken erregt wurden, liess sich die Erscheinung ebenfalls hervorrufen. Sie zeigte sich, auch wenn ich statt des inducirten Funkens einen Nebenfunkens (nach der Bezeichnungsweise meiner vorigen Arbeit) verwandte. Sie zeigte sich auch dann, wenn ich als den Funken *B* eine Seitenentladung nach der Bezeichnung von Riess benutzte, wie sie erhalten wird, wenn man den einen Pol des Inductoriums mit einem isolirten Conductor verbindet und eine Funkenstrecke einschaltet. Sie lässt sich aber in bequemster und deutlichster Weise hervorrufen, wenn man in denselben Stromkreis zwei Inductorien mit gemeinsamem Interruptor einschaltet, deren eines den Funken *A*, deren anderes den Funken *B* ergibt. Diese Versuchsanordnung wurde für die ferneren Versuche fast allein benutzt. Da mir die Versuche mit einer Reihe verschiedener Inductorien gelangen, so dürften sich dieselben mit jedem beliebigen Paar von Apparaten ausführen lassen. Indessen scheint es doch zweckmässig, diejenige Versuchsanordnung, welche die besten Resultate gab und zumeist benutzt wurde, genau zu beschreiben. Den Funken *A* gab ein grosses Inductorium (*a*, Figur 8) von Ruhmkorff von 52 cm Länge und 20 cm Durchmesser, getrieben durch 6 grosse Bunsen'sche Elemente (*b*) und versehen mit einem besonderen Quecksilberinterruptor (*c*). Es vermochte bei dem vorhandenen Strom zwischen Spitze und Platte Funken bis zu 10 cm, zwischen 2 Kugeln Funken bis zu etwa 3 cm Länge zu geben. Benutzt wurde meist ein Funke von 1 cm Länge zwischen den Spitzen eines allgemeinen Ausladers (*d*). Den Funken *B* gab ein kleineres, ursprünglich wohl für medicinische Zwecke bestimmtes Inductorium (*e*) von relativ grosser Stromstärke, aber nur $\frac{1}{2}$ —1 cm maximaler Schlagweite. Da es hier in den Kreis des grossen Inductoriums eingeschaltet

war, so kam sein Condensator nicht in Wirksamkeit, und es gab daher nur Funken von 1—2 mm Länge. Benutzt wurden Funken von etwa 1 mm Länge zwischen den vernickelten Kugeln eines Riess'schen Funkenmikrometers (*f*) oder zwischen Messingkugeln von 5—10 mm Durchmesser. Werden nun bei so beschaffenen Apparaten die beiden Funkenstrecken parallel in nicht zu grossem Abstand aufgestellt, der Interruptor in Thätigkeit gesetzt und das Funkenmikrometer so weit auseinander gezogen, dass die Funken in ihm eben noch regelmässig übergehen, so erlöschen diese Funken sofort und vollständig, wenn man eine Platte (*p*) von Metall, Glas etc. zwischen die beiden Funkenstrecken in *d* und *f* einsenkt; sie treten sofort wieder auf, wenn die Platte entfernt wird.

3. Die Deutlichkeit der Erscheinung nimmt zu, je mehr der Funke *B* dem Funken *A* genähert wird. Die Entfernung der beiden Funken, an welchen ich die Erscheinung zuerst bemerkte, betrug $1\frac{1}{2}$ m, und es kann also in dieser Entfernung die Wirkung noch recht merklich sein. Andeutungsweise habe ich sie bis zu einer Entfernung von 3 m zwischen den Funken wahrnehmen können. Indessen äussert sich die Erscheinung in solchen Entfernungen nur noch eben durch eine grössere und geringere Regelmässigkeit des Funkenstromes *B*; in Entfernungen unterhalb eines Meters kann ihre Stärke gemessen werden durch den Unterschied der maximalen Funkenlänge vor und nach Einschaltung der Platte. Um eine Vorstellung von der Grösse der Wirkung zu geben, theile ich die folgenden, naturgemäss rohen Beobachtungen mit, welche sich bei der durch Fig. 8 dargestellten Versuchsanordnung ergaben:

Entfernung der Funken in cm	Länge des Funkens <i>B</i> in mm vor nach Einschaltung der Platte		Unterschied
∞	0,8	0,8	0
50	0,9	0,8	0,1
40	1,0	0,8	0,2
30	1,1	0,8	0,3
20	1,3	0,8	0,5
10	1,5	0,8	0,7
5	1,6	0,8	0,8
2	1,8	0,8	1,0

Wie man sieht, steigt unter Umständen die Schlagweite durch Entfernung der Platte auf ihren doppelten Werth.

4. Die in der Tabelle mitgetheilten Beobachtungen können auch angezogen werden zum Beweise der folgenden Aussage, welche man freilich von vornherein gemuthmasst haben wird: Die Erscheinung beruht nicht darauf, dass die Platte ihrerseits den Funken *B* beeinträchtigt, sondern darauf, dass die Platte eine die Schlagweite befördernde Wirkung des Funkens *A* wieder aufhebt. Stellen wir das Funkenmikrometer bei grosser Entfernung der Funken *A* und *B* so ein, dass der Funke *B* eben nicht mehr übergeht, und nähern nun das Funkenmikrometer dem Funken *A*, so tritt der Funkenstrom *B* wieder auf — dies ist die Wirkung; schieben wir nun die Platte ein, so erlischt der Funkenstrom wieder — dies ist die Aufhebung der Wirkung. Die Platte bildet demnach nur das Mittel, die Wirkung des Funkens *A* bequem und deutlich sichtbar zu machen. Ich nenne fortan den Funken *A* den activen, den Funken *B* den passiven Funken.

5. Die Wirksamkeit des activen Funkens ist nicht an eine besondere Form desselben gebunden. Sowohl Funken zwischen Kugeln, als solche zwischen Spitzen zeigten sich wirksam. Kurze gerade Funken äusserten ihren Einfluss, ebenso auch lange gezackte. Zwischen lichtschwachen bläulichen und hellleuchtenden weissglänzenden Funken war kein wesentlicher Unterschied. Schon Funken von 2 mm Länge machten ihren Einfluss auf grössere Entfernung geltend. Es geht ferner die Wirkung nicht von einem bestimmten Theile des Funkens aus, sondern jeder Theil ist wirksam. Man kann diese Behauptung beweisen, indem man eine Glasröhre über die Funkenstrecke zieht. Das Glas lässt die Wirkung nicht hindurch, und der Funke ist also bei dieser Anordnung unwirksam. Sobald aber ein kurzes Stück des Funkens an dem einen oder dem anderen Pol oder in der Mitte entblösst wird, tritt die Wirksamkeit ein. Einen Einfluss des Metalls der Pole habe ich nicht bemerkt. Es ist unwesentlich, dass

in unserer Versuchsanordnung der active Funke parallel dem passiven ist.

6. Die Empfänglichkeit der passiven Funken für die Wirkung ist dagegen von ihrer Form ziemlich abhängig. Keine Empfänglichkeit vermochte ich wahrzunehmen bei langen gezackten Funken zwischen Spitzen; eine geringe bei kurzen Funken zwischen Spitzen. Am besten zeigte sich die Wirkung bei Funken zwischen Kugeln, und hier wiederum ist sie am auffälligsten bei kurzen Funken. Man benutzt für die Versuche mit Vortheil Funken von 1 mm Länge zwischen Kugeln von 5—10 mm Durchmesser. Doch habe ich auch noch auf Funken von 2 cm Länge eine Einwirkung deutlich wahrgenommen. Vielleicht ist sogar die absolute Verlängerung, welche solche Funken erfahren, ebenso gross wie diejenige kurzer Funken, aber ihre relative Verlängerung ist jedenfalls viel kleiner, und die Wirkung verschwindet daher in den Unterschieden, welche sich zwischen den einzelnen Entladungen des Inductoriums finden. Einen merklichen Einfluss des Stoffes der Pole habe ich nicht gefunden. Ich untersuchte die Funken zwischen 2 Polen von Kupfer, Messing, Eisen, Aluminium, Zinn, Zink, Blei. Am ehesten schien dem Eisen ein geringer Vorzug vor den übrigen Metallen in Bezug auf die Empfindlichkeit des Funkens zuzukommen. Die Pole müssen rein und glatt sein, sind sie verunreinigt oder durch langen Gebrauch stark corrodirt, so versagt wohl die Wirkung.

7. Die Beziehung zwischen den beiden Funken ist eine reciproke. Es soll damit gesagt sein, dass nicht nur der grössere und kräftigere Funke die Schlagweite des kleineren vergrössert, sondern dass auch umgekehrt der kleinere Funke begünstigend auf die Schlagweite des grossen einwirkt. Stellt man nämlich in unserer bisherigen Versuchsanordnung das Funkenmikrometer so ein, dass die Entladung in ihm mit Sicherheit übergeht, den Auslader aber auf solche Entfernung, dass die Entladungen des grossen Inductoriums eben versagen, so findet man, dass diese Entladungen nun durch Annäherung des Funkenmikrometers wieder hervorgerufen wer-

den, dass aber Einschieben einer Platte diese Wirkung wieder aufhebt. Selbstverständlich muss dabei der Funke des grossen Inductoriums ein empfänglicher sein, und die Einwirkung ist dabei nicht so auffällig wie vorher, nach Maassgabe der geringeren Empfindlichkeit langer Funken. Sind beide Inductorien an der Grenze ihrer Schlagweite, so treten Complicationen ein, welche mit dem vorliegenden Gegenstand wahrscheinlich nichts zu thun haben. Eine Auslösung langer Funken durch andere sehr viel kürzere hat man häufig Gelegenheit zu beobachten, und ein Theil dieser Erscheinungen dürfte sich gewiss auf die hier untersuchte Wirkung zurückführen lassen. Stellt man die Entladungen eines Inductoriums zwischen Kugeln her und zieht die Kugeln bis zum Versagen des Funkens auseinander, so tritt der Funkenstrom wieder auf, wenn man einer der Polkugeln einen isolirten Leiter nähert und mittelst desselben kleine Seitenfunken zieht. Ich habe mich auf das bestimmteste überzeugt, dass hierbei die Seitenentladung die Rolle eines activen Funkens im Sinne der gegenwärtigen Untersuchung übernimmt. Es genügt auch die Berührung einer der Polkugeln mit einem Nichtleiter oder die Annäherung einer Spitze bis auf einige Entfernung, um die gleiche Wirkung hervorzurufen. Es erscheint wenigstens möglich, dass die kaum sichtbare Seitenentladung über die Oberfläche des Nichtleiters und von der Spitze aus die Rolle eines activen Funkens spielt.

8. Die Wirkung des activen Funkens breitet sich nach allen Seiten geradlinig und unter Strahlenbildung aus, genau nach den Gesetzen der Lichtbewegung. Man mache die Längsaxe der beiden in Betracht kommenden Funken senkrecht gegen die Horizontale und schiebe nun eine Platte mit senkrechter Begrenzung langsam von der Seite her zwischen die Funken ein. Man findet, dass die Wirkung des activen Funkens nicht allmählich, sondern plötzlich bei einer bestimmten Stellung der Platte aufgehoben wird. Visirt man nun vom Orte des passiven Funkens an der Kante der Platte entlang, so findet man, dass der active Funke eben von der Platte bedeckt ist. Stellt man die Platte mit senkrechter Kante zwischen die beiden Funken und zieht sie langsam seitwärts

heraus, so tritt bei einer ganz bestimmten Stellung die Wirkung ein, und man findet aldann, dass nun der active Funke vom Ort des passiven Funkens aus eben neben der senkrechten Kante sichtbar geworden ist. Stellt man zwischen die Funken eine Platte mit schmalem senkrechten Spalte und bewegt sie hin und her, so findet man, dass nur bei einer ganz bestimmten Stellung die Wirkung hindurchgeht, nämlich dann, wenn der active Funke durch den Spalt hindurch vom Ort des passiven Funkens aus sichtbar ist. Schiebt man mehrere Platten mit derartigen Spalten hintereinander ein, so findet man, dass bei bestimmter Stellung die Wirkung durch alle hinter einander hindurchgeht. Sucht man durch Probiren diese Stellungen auf, so findet man schliesslich, am einfachsten natürlich durch Visiren, dass alle Spalten in der durch die beiden Funken gelegten Verticalebene liegen. Stellt man in einiger Entfernung vom activen Funken eine Platte auf mit beliebig gestalteter Oeffnung, und bestimmt hinter der Platte durch Hin- und Herbewegen des passiven Funkens die Grenze des Raumes, in welchem sich die Wirkung geltend macht, so erhält man als Grenze eine Kegelfläche, welche durch den Ort des activen Funkens als Spitze und die Grenze der Oeffnung gegeben ist. Stellt man vor den activen Funken in einiger Entfernung eine kleinere Platte auf, so findet man durch Hin- und Herbewegen des passiven Funkens, dass die Platte die Wirkung des activen Funkens genau in demjenigen Raume aufhebt, welchen sie vor dem Lichte des Funkens schützt. Es erscheint fast selbstverständlich, dass die Wirkung nicht allein im Schlagschatten fremder Körper aufgehoben ist, sondern auch im Eigenschatten der Polkugeln des passiven Funkens. In der That, drehen wir den letzteren so, dass seine Längsrichtung mit derjenigen des activen Funkens zwar in der gleichen Ebene bleibt, aber aus der parallelen Stellung in die senkrechte übergeht, so fällt die Wirkung fort.

9. Die meisten festen Körper halten die Wirkung des activen Funkens auf, jedoch nicht alle; einzelne feste Körper sind durchlässig für dieselbe. Als undurchlässig erwiesen sich alle Metalle, welche ich prüfte, auch in dünnen Blechen;

ferner Paraffin, Siegellack, Harze, Hartgummi, Kautschuk; alle Arten gefärbten und ungefärbten, geschliffenen und ungeschliffenen, dicken und dünnen Glases, Porzellan, Steingut; Holz, Pappe, Papier; Elfenbein, Horn, thierische Haut, Federn; endlich Achat und in bemerkenswerther Weise Glimmer, sogar in äusserst dünnen Blättchen. Eine Abweichung von diesem Verhalten aber fand sich bei weiterer Untersuchung der Krystalle. Einzelne derselben zeigten sich zwar ebenfalls undurchlässig, wie Kupfervitriol, Topas, Amethyst; andere aber liessen die Wirkung, wenn auch abgeschwächt, hindurch, wie krystallisirter Zucker, Alaun, Doppelspath, Steinsalz; einzelne endlich zeigten sich fast völlig durchlässig, so Gyps (Marienglas) und vor allen der Bergkrystall, welcher noch in Schichten von mehreren Centimetern Dicke die Wirkung kaum schädigte. Die Versuche werden zweckmässig in folgender Weise angeordnet. Man stellt den passiven Funken in wenigen Centimetern Entfernung vom activen Funken auf und bringt den ersteren auf seine maximale Länge. Man schiebt nun den zu untersuchenden Körper ein. Wird dadurch der Funkenstrom nicht unterbrochen, so ist der Körper sehr durchlässig. Wird der Funkenstrom aber unterbrochen, so verringert man seine Schlagweite, bis er eben wieder zu Stande kommt. Man schaltet nun noch ausser dem zu untersuchenden Körper eine undurchlässige Platte ein. Unterbricht oder schwächt dieselbe den Funkenstrom nochmals, so war der Körper wenigstens theilweise durchlässig; hat die Platte keinen Einfluss mehr, so war er vollkommen undurchlässig. Mit der Dicke der eingeschalteten Körper nimmt ihre Einwirkung zu, und kann dieselbe füglich als eine Absorption der Wirkung des activen Funkens bezeichnet werden, doch zeigten auch die theilweise absorbirenden Körper ihren Einfluss meist schon in sehr dünnen Schichten.

10. Auch die Flüssigkeiten erweisen sich zum Theil durchlässig, zum Theil undurchlässig für die Wirkung. Für die Versuche wurde der active Funke etwa 10 cm senkrecht oberhalb des passiven angebracht und zwischen beiden ein flaches Gefäss aufgesetzt, dessen ebener Boden aus einer

kreisrunden, 4 mm dicken Platte von Bergkrystall bestand. In dies Gefäss wurde eine mehr oder weniger tiefe Schicht der Flüssigkeit eingegossen und ihr Einfluss alsdann beurtheilt, wie oben derjenige der festen Körper. Als auffällig durchlässig erwies sich das Wasser, welches selbst bei einer Tiefe von über 5 cm die Wirkung kaum beeinträchtigte. Durchlässig in dünneren Schichten waren auch concentrirte reine Schwefelsäure, Alkohol, Aether. Theilweise durchlässig zeigten sich reine Salzsäure, reine Salpetersäure, Salmiakgeist. Fast völlig oder völlig undurchlässig waren geschmolzenes Paraffin, Benzol, Petroleum, Schwefelkohlenstoff, Lösung von Schwefelammonium, ferner stark gefärbte Flüssigkeiten, wie Fuchsinlösung, Lösung von übermangansaurem Kali etc. Ein Interesse gewährten auch die Versuche mit Salzlösungen. In das Gefäss von Bergkrystall wurde eine Wasserschicht von 1 cm Tiefe gebracht, dieser tropfenweise die concentrirte Salzlösung zugesetzt, umgerührt und die Wirkung beobachtet. Von manchen Salzen genügte der Zusatz weniger, ja eines Tropfens, um den passiven Funken zum Verlöschen zu bringen. So beim Quecksilbernitrat, dem unterschwefligsauren Natron, dem Bromkalium, dem Jodkalium. Bei Zusatz von Kupfer- und Eisensalzen trat die Auslöschung des passiven Funkens ein, ehe noch die Färbung des Wassers deutlich wahrnehmbar wurde. In etwas grösserer Menge zugefügt, übten eine Wirkung aus die Lösungen von Salmiak, Zinkvitriol, Kochsalz.¹⁾ Dagegen waren selbst in concentrirter Lösung noch gut durchlässig schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron, schwefelsaure Magnesia.

11. Dass einzelne Gase für die Wirkung selbst auf grössere Strecken hin durchgängig sind, ist schon aus den in Luft ausgeführten Versuchen ersichtlich. Einzelne Gase sind nun aber auch für die Wirkung in hohem Grade undurchlässig. Für die Versuche wurde zwischen den activen und den passiven Funken ein 20 cm langes Glasrohr von

1) Nach meinen Versuchen absorbt eine concentrirte Kochsalzlösung stärker als krystallisirtes Steinsalz. Dies Resultat erscheint zu auffällig, um nicht einer Bestätigung zu bedürfen.

2 $\frac{1}{2}$ cm Durchmesser eingeschaltet, welches beiderseitig durch dünne Quarzplatten verschlossen war, und durch welches mit Hilfe zweier seitlicher Zuleitungen beliebige Gase durchgeleitet werden konnten. Ein Diaphragma liess der Wirkung nur den Weg durch das Glasrohr offen. Wasserstoff ergab keinen merklichen Unterschied gegen Luft. Auch die Füllung des Rohres mit Kohlensäure hielt den Durchgang der Wirkung kaum nachweisbar auf. Wurde aber Leuchtgas eingeleitet, so setzte der Funkenstrom des passiven Funken sofort aus. Wurde das Leuchtgas durch Luft vertrieben, so setzte der Funke wieder ein, und dieser Versuch liess sich mit vollkommener Regelmässigkeit wiederholen. Schon die Einleitung von Luft, welche mit etwas Leuchtgas vermischt war, erwies sich als schädigend für die Wirkung. Es genügt daher auch ein viel kürzerer Weg durch das Leuchtgas, um die Wirkung aufzuheben. Lässt man zwischen den beiden Funken einen Strahl von Leuchtgas von 1 cm Durchmesser frei in die Luft austreten, so ist auf der dem activen Funken abgekehrten Seite des Strahles sehr deutlich sein Schatten, d. h. eine mehr oder weniger vollständige Aufhebung der Wirkung des activen Funken wahrzunehmen. Die braunen Dämpfe der Untersalpetersäure zeigen eine ähnlich kräftige Absorption wie das Leuchtgas. Auch bei ihnen bedarf es nicht des Rohres mit den Quarzplatten zum Nachweis derselben. Hingegen absorbiren Chlor, Bromdampf und Joddampf zwar auch, aber durchaus nicht im Verhältniss ihrer Undurchsichtigkeit. Wurde so viel Bromdampf in das Rohr geleitet, dass dasselbe schon merklich gefärbt erschien, so war noch keine absorbirende Thätigkeit erkennbar, wurde der Bromdampf so dicht, dass der active Funke nur noch eben mit dunkelrother Farbe durch das Rohr sichtbar war, so ging immer noch ein Rest der Wirkung hindurch.

12. Bei Verdünnung der Luft um den passiven Funken wächst, wenigstens bis zu einem gewissen Grade der Verdünnung, die Stärke der Wirkung. Letztere ist dabei gemessen gedacht durch den Unterschied der Länge des geschützten und des ungeschützten Funkens. In den Versuchen wurde der passive Funke erzeugt unter einer

Luftpumpenglocke zwischen zwei Polen, welche verstellbar die Wandung der Glocke durchsetzten. Der active Funke wirkte von aussen durch ein in die Glocke eingesetztes Fenster aus Bergkrystall. Es wurde nun bei derselben Stromstärke aber verschiedenem Luftdruck die maximale Funkenlänge beobachtet, einmal, wenn das Fenster offen, das andere mal, wenn es bedeckt war. Die folgende Tabelle darf als Typus des Verlaufs angesehen werden.

Luftdruck in mm Hg.	Länge des passiven Funkens bei		Unterschied.
	verschlossenem Fenster in mm.	offenem	
760	0,8	1,5	0,7
500	0,9	2,3	1,4
300	1,0	3,7	2,7
100	2,0	6,2	4,2
80	sehr gross	sehr gross	unbestimmt

Wie man sieht, wuchs bei abnehmendem Druck die Länge des unbeeinflussten Funkens nur sehr langsam, die des beeinflussten schneller, der Unterschied beider nahm zu. Bei einem gewissen Druck aber breitete sich das blaue Glimmlicht über eine grössere Fläche der Kathode aus, die Schlagweite wurde sehr gross, die Entladung nahm einen anderen Charakter an, und eine Beeinflussung durch den activen Funken war nicht mehr wahrzunehmen.

13. Die Erscheinung zeigt sich auch dann, wenn die Funken anstatt in Luft in einem anderen Gase entstehen; auch dann, wenn die beiden Funken in zwei verschiedenen Gasen sich bilden. In den Versuchen wurden die beiden Funken in zwei getrennten kleinen tubulirten Glasgefässen erzeugt, welche durch Bergkrystallplatten verschlossen waren und mit verschiedenen Gasen gefüllt werden konnten. Die Versuche wurden hauptsächlich angestellt, weil gewisse Beobachtungen die Vermuthung nahe legten, dass der Funke in einem bestimmten Gase wesentlich nur auf einen anderen Funken in dem gleichen Gase wirke, und es wurden deshalb die vier Gase Wasserstoff, Luft, Kohlensäure, Leuchtgas in den sechzehn möglichen Combinationen geprüft. Das Hauptresultat war, dass jene Vermuthung als eine irrthümliche erkannt wurde. Es darf vielmehr behauptet werden: Als active Funken benutzt, zeigen die Funken in verschiedenen Gasen

keinen grossen Unterschied in ihrer Wirksamkeit, als passive Funken benutzt, zeigen sie hingegen einen beträchtlichen Unterschied in der Empfänglichkeit. Die Funken in Wasserstoff erfuhren unter übrigens gleichen Umständen eine merklich grössere Verlängerung als die in der Luft, diese wieder eine etwa doppelt so grosse als die in Kohlensäure und Leuchtgas. Der Wirkung der Absorption wurde allerdings in diesen Versuchen keine Rechnung getragen, da sie bei Anstellung der Versuche noch unbekannt war, nur beim Leuchtgas dürfte dieselbe merklichen Einfluss gehabt haben.

14. Nicht alle Theile des passiven Funkens sind gleichmässig an der Wirkung theilhaft; die Wirkung betrifft die Nähe der Pole, hauptsächlich die Nähe des negativen Pols. Man zeigt dies, indem man dem passiven Funken eine Länge von 1—2 cm gibt, sodass man die verschiedenen Theile getrennt beschatten kann. Eine Beschattung der Anode hat einen geringeren Einfluss, eine Beschattung der Kathode hebt den grössten Theil der Wirkung auf. Durch die Undeutlichkeit der Erscheinung an langen Funken ist die Constatirung der Thatsache etwas erschwert. Bei kurzen Funken, bei welchen eine gesonderte Beschattung der einzelnen Theile nicht möglich ist, lässt sich die Behauptung in folgender Weise illustriren. Man stellt den passiven Funken parallel dem activen auf und dreht ihn nun nach rechts und nach links aus der parallelen in die senkrechte Lage, bis die Wirkung erlischt. Man findet, dass man in dem einen Sinne einen grösseren Spielraum hat, als in dem anderen, und zwar ist diejenige Drehung im Vortheil, bei welcher dem activen Funken die Kathode zugewandt, diejenige im Nachtheil, bei welcher die Kathode abgewandt wird. Ob die Einwirkung ausschliesslich oder nur zum grössten Theil an der Kathode stattfindet, habe ich nicht mit Sicherheit zu entscheiden vermocht.

15. Die Wirkung des activen Funkens wird von den meisten Oberflächen reflectirt. Von polirten Oberflächen erfolgt die Reflexion nach den Gesetzen der regelmässigen Lichtreflexion. Für die gröberen Versuche wurde der active Funke vor der einen Oeffnung eines 50 cm langen 1 cm weiten, beiderseits offenen Glasrohres angebracht, welches

eine grössere Pappscheibe durchsetzte, sodass nur durch das Rohr hindurch die Wirkung die Scheibe passiren konnte. Wurde nun hinter der zweiten Oeffnung des Rohres der passive Funke hin und her bewegt, so zeigte sich ein Einfluss auf ihn lediglich in der Verlängerung des Hohlraumes des Rohres; hier aber zeigte sich ein weit kräftigerer Einfluss, als wenn das Rohr entfernt und nur das Diaphragma beibehalten wurde. Die letztere Erscheinung war der Anlass zur Benutzung des Rohres, sie deutet selbst bereits auf eine Reflexion an den Wänden desselben. Das Funkenmikrometer wurde nun seitlich von dem aus dem Rohre austretenden Strahle so aufgestellt, dass die Längsrichtung des Funkens parallel mit der Richtung des Strahles war. Brachte man nun den Funkenstrom im Mikrometer eben zum Versagen, so trat er wieder auf, wenn eine ebene Oberfläche unter 45° gegen den Strahl geneigt, so in denselben hineingehalten wurde, dass sie nach dem gewöhnlichen Reflexionsgesetz den Strahl auf den positiven Funken werfen musste. Die Reflexion zeigte sich mehr oder weniger an Glas, Krystallen, den Metallen, auch wenn diese Körper nicht besonders blank waren, ebenso auch an Körpern wie Porzellan, polirtes Holz, weisses Papier. Von einer stark berussten Glasplatte erhielt ich keine Reflexion.

Bei den feineren Versuchen wurde der active Funke so eingerichtet, dass er eine senkrechte gerade Linie bildete, in geringer Entfernung von ihm wurde eine grössere Platte mit senkrechtem Spalt aufgestellt, hinter welcher polirte ebene Spiegel von verschiedenen Metallen, von Glas und Bergkrystall angebracht wurden. Durch Bewegen des passiven Funkens wurden alsdann die Grenzen desjenigen Raumes ermittelt, in welchem sich hinter dem Spalt die Wirkung geltend machte. Diese Grenzen waren völlig scharfe, sie fielen stets zusammen mit den Grenzen desjenigen Raumes, in welchem das Spiegelbild des Funkens sichtbar war. Bei nicht polirten Körpern liessen sich diese Versuche wegen der Schwäche der Wirkung nicht ausführen, es ist zu vermuthen, dass bei solchen Körpern die Reflexion eine diffuse ist.

16. Beim Uebergang aus Luft in ein festes durchlässiges

Medium zeigt die Wirkung des activen Funkens eine der Brechung des Lichtes analoge Erscheinung, doch wird die Wirkung stärker gebrochen, als das sichtbare Licht. Für die gröberen Versuche diente wieder, das bei den Reflexionsversuchen benutzte Glasrohr. Wurde der passive Funke in etwa 30 cm Entfernung von der dem activen Funken abgewandten Oeffnung des Rohres in dem austretenden Strahle aufgestellt und nun unmittelbar an der Oeffnung von der Seite her ein Quarzprisma mit der brechenden Kante voran in den Strahl eingeschoben, so erlosch, trotz der Durchlässigkeit des Quarzes, der Einfluss auf den passiven Funken, sobald das Prisma die Oeffnung des Rohres bedeckte. Bewegte man alsdann aber den Funken im Kreise um das Prisma herum nach der Seite hin, nach welcher das Prisma den Lichtstrahl ablenkte, so kam man bald zu Orten, an welchen sich der Einfluss wieder zeigte. Stellte man den passiven Funken nun dort auf, wo der Einfluss am kräftigsten sich zeigte, und visirte von dort aus durch das Prisma nach dem Rohr, so vermochte man nicht das Innere des Rohres und den activen Funken am Ende desselben zu erblicken; um durch das Rohr hindurch den activen Funken zu sehen, musste man das Auge um eine ganz merkliche Strecke gegen die ursprüngliche Lage der Funken zurückbewegen. Ebenso zeigte sich die Erscheinung bei Verwendung eines Steinsalzprismas. In den feineren Versuchen wurde wiederum der active Funke senkrecht gestellt und in einiger Entfernung von ihm ein senkrechter Spalt angebracht, hinter welchem das Prisma sich befand. Wurde der active Funke durch Einschalten einer Leydener Flasche leuchtend gemacht, so liess sich leicht der vom Lichte erfüllte Raum hinter dem Prisma bestimmen. Mit Hülfe des passiven Funkens konnte der von der hier besprochenen Wirkung erfüllte Raum begrenzt werden. Fig. 9 gibt das so unmittelbar durch die Versuche erhaltene Resultat im Grundriss in $\frac{1}{2}$ der natürlichen Grösse. Der Raum $abcd$ ist der vom Lichte, der Raum $a'b'c'd'$ der von unserer Wirkung erfüllte. Da die Grenzen des letzteren Raumes hier keine scharfen waren, so sind die Strahlen $a'b'$ und $c'd'$ in folgender Weise ermittelt. Der passive Funke

wurde an einem entfernteren Punkte, etwa c' , an der Grenze des beeinflussten Gebietes aufgestellt. Es wurde alsdann von der Seite her ein Schirm mn (Fig. 9) mit senkrechter Kante soweit vorgeschoben, bis er den Einfluss eben aufhob. Der Ort m seiner Kante gab alsdann einen Punkt des Strahles $c'd'$. Bei anderen Versuchen wurde unter Benutzung eines Prismas von kleinem brechenden Winkel die Entfernung des Funkens vom Spalt so gross und die Breite des Spaltes so klein genommen, als es die Wahrnehmbarkeit der Wirkung irgend gestattete. Das sichtbare Licht war alsdann in ein schmales Spectrum ausgebreitet, und die Wirkung des activen Funkens zeigte sich in einem nicht sehr ausgedehnten Raume, welcher merklich stärker als das sichtbare Violett abgelenkt war. Fig. 10 zeigt die Verhältnisse, wie sie unmittelbar auf der Grundlage des Prismas aufgezeichnet wurden, r ist die Richtung der rothen, v die Richtung der violetten Strahlen, w ist diejenige Richtung, in welcher sich der Einfluss der Wirkung des activen Funkens am stärksten geltend machte.

Ob eine Doppelbrechung der Wirkung stattfindet, habe ich nicht constatiren können. Meine Quarzprismen gestatteten keine hinreichende Trennung der Strahlen, meine Kalkspathstücke erwiesen sich als zu undurchlässig.

17. Nach Kenntniss des bisher Mitgetheilten wird man darin einig sein, dass bis zum Beweise des Gegentheils das Licht des activen Funkens als die nächste Ursache der von ihm ausgehenden Wirkung betrachtet werden müsse. Jeder anderen Muthmassung, welche auf Bekanntes zurückgeht, wird durch den einen oder den anderen Versuch widersprochen. Ist aber die beobachtete Erscheinung überhaupt eine Wirkung des Lichtes, so ist sie doch nach Ergebniss der Brechungserscheinungen lediglich eine solche des ultravioletten Lichtes. Dass sie nicht eine solche der sichtbaren Lichtarten ist, wird schon durch den Umstand bewiesen, dass Glas und Glimmer für jene undurchlässig, für diese durchlässig sind. Dass hingegen die Wirkung eine solche des ultravioletten Lichtes sei, wird durch die Absorptionserscheinungen an sich wahrscheinlich gemacht. Wasser, Bergkrystall, die Sulfate der Leichtmetalle sind hervorragend durchlässig für

ultraviolette Licht und für die hier untersuchte Wirkung; Benzol und verwandte Körper sind in auffälliger Weise undurchlässig für beide. Uebrigens scheinen die in unseren Versuchen wirksamen Strahlen an der äussersten Grenze des bisher untersuchten Spectrums zu liegen. Wenigstens ging das auf empfindlichen, käuflichen Trockenplatten aufgenommene Spectrum des Funkens kaum bis zu der Stelle, an welcher die stärkste Einwirkung auf den passiven Funken stattfand. Auch zeigte sich in der Photographie kaum ein Unterschied, ob nun das Licht durch Leuchtgas hindurchgegangen war oder nicht, während der Unterschied in der Wirkung auf den Funken ein sehr grosser war. Fig. 11 zeigt die Ausdehnung einiger aufgenommenen Spectren. Unter *a* ist in *r* der Ort des sichtbaren Roth, unter *v* derjenige des sichtbaren Violett, unter *w* derjenige der stärksten Wirkung auf den positiven Funken angegeben. Die übrigen Reihen geben die Breite und Lage der photographischen Eindrücke, *b* nach dem Durchgang lediglich durch Luft und Quarz, *c* nach dem Durchgang durch Leuchtgas, *d* nach dem Durchgang durch eine dünne Glimmerplatte, *e* nach dem Durchgang durch Glas.

18. Unsere Annahme, dass die vorliegende Wirkung dem Lichte zuzuschreiben sei, erhält eine Bestätigung durch die Erfahrung, dass die gleiche Wirkung auch durch eine Reihe der gewöhnlichen Lichtquellen hervorgerufen werden kann. Freilich gibt die Lichtstärke im gewöhnlichen Sinne des Wortes durchaus keinen Maassstab für die Wirksamkeit, und es bleibt für unsere Versuche der schwach sichtbare Funke des Inductoriums eine der wirksamsten Lichtquellen. Lässt man den Funkenstrom eines beliebigen Inductoriums zwischen Kugeln übergehen, zieht die Kugeln so weit auseinander, dass der Funke eben versagt, und nähert nun die Flamme einer Kerze bis auf etwa 8 cm, so setzt der Funkenstrom wieder ein. Man wird zunächst der heissen Luft der Flamme die Wirkung zuschreiben; bemerkt man aber, dass ein kleines und dünnes eingeschobenes Glimmerblättchen die Wirkung aufhebt, eine viel grössere Quarzplatte aber dieselbe nicht aufhebt, so wird man die hier untersuchte Wirkung wieder-

erkennen. Wie die Kerze wirken alle verwandten Flammen von Gas, Holz, Benzin u. s. w. Auch die nichtleuchtende Flamme des Alkohols und des Bunsen'schen Brenners erweisen sich wirksam, und bei der Kerzenflamme scheint die Wirkung mehr von dem unteren, nichtleuchtenden Theil, als von dem oberen, leuchtenden auszugehen. Von einer kleinen Wasserstoffflamme war kaum eine Wirkung zu erhalten. Ferner erwiesen sich unwirksam das Licht des in der Flamme oder galvanisch weissglühenden Platins, eine kräftige, in nächster Nähe des Funkens angezündete Phosphorflamme, brennendes Natrium und Kalium. Brennender Schwefel zeigte ebenfalls keinen Einfluss, doch wohl nur wegen der geringen Intensität seiner Flamme, denn die Flamme des Schwefelkohlenstoffs zeigte einige Wirkung. Eine weit kräftigere Wirkung als alle bisher genannten Lichtquellen zeigte das Magnesiumlicht, sein Einfluss machte sich in dem Abstand eines Meters geltend. Etwas schwächer und bis auf eine Entfernung eines halben Meters wirkend war das Drummond'sche Kalklicht, erzeugt mit Hülfe eines Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläses, doch dürfte die Wirkung wesentlich der Gebläseflamme zukommen; ob nämlich der Kalkcylinder in die Flamme gebracht wurde oder nicht, machte keinen grossen Unterschied. Vom Sonnenlicht erhielt ich niemals eine unzweideutige Wirkung. zu welcher Zeit des Tages und des Jahres ich bisher auch zu prüfen Gelegenheit hatte. Concentrirte ich das Sonnenlicht mit Hülfe einer Quarzlinse auf den Funken, so war eine geringe Wirkung vorhanden, doch war eine solche auch mit Hülfe einer Glaslinse zu erhalten und dürfte deshalb der Erwärmung zugeschrieben werden. Von allen Lichtquellen aber ist weitaus die wirksamste der electriche Lichtbogen, er ist zugleich die einzige, welche mit dem Funken wetteifern kann. Zieht man die mit Kugeln versehenen Pole eines Inductoriums so weit auseinander, dass der Funke eben nicht mehr übergeht, und entzündet in 1, 2, 3, ja 4 m Abstand den Lichtbogen, so entsteht gleichzeitig mit ihm wieder der Funkenstrom und versagt auch wieder, wenn der Lichtbogen erlischt. Durch eine enge, vor dem Lichtbogen aufgestellte Oeffnung kann man das violette Licht

des schwachleuchtenden eigentlichen Bogens von dem der weissglühenden Kohlen trennen; man findet, dass der Einfluss im wesentlichen schon von dem ersteren ausgeht. Mit dem Lichte des electrischen Bogens habe ich einen grossen Theil der früher beschriebenen Versuche wiederholt, so die Versuche über die geradlinige Ausbreitung, die Reflexion, die Brechung der Wirkung, sowie die Absorption derselben durch Glas, Glimmer, Leuchtgas und andere Körper.

Nach den Resultaten unserer Versuche hat das ultraviolette Licht die Fähigkeit, die Schlagweite der Entladungen eines Inductoriums und verwandter Entladungen zu vergrössern. Die Verhältnisse, unter welchen es bei derartigen Entladungen seine Wirkung äussert, sind freilich recht complicirte, und es ist also wünschenswerth, die Wirkung auch unter einfacheren Bedingungen, insbesondere unter Vermeidung des Inductoriums zu studiren. Bei dem Versuche, nach dieser Hinsicht Vortheile zu erlangen, bin ich auf Schwierigkeiten gestossen. Ich beschränke mich deshalb gegenwärtig darauf, die festgestellten Thatsachen mitzutheilen, ohne eine Theorie über die Art, wie die beobachteten Erscheinungen zu Stande kommen, zu versuchen.

Karlsruhe, im Mai 1887.

**XV. Ueber die Compressibilität von verdünnten Salzlösungen und die des festen Chlornatriums;
von W. C. Röntgen und J. Schneider;
mitgetheilt von W. C. Röntgen.**

Hr. M. Schumann hat im Märzheft dieses Jahrganges der Annalen seine Untersuchungen über die Compressibilität von wässrigen Chloridlösungen veröffentlicht; unter den mitgetheilten „Resultaten“ finden wir auch das folgende: „Schwache Lösungen von Chlorkalium und Chlorcalcium bei ca. 15° und von Chlorammonium und Chlorstrontium bei 0° besitzen eine grössere Compressibilität, als Wasser von der-

selben Temperatur.“ Diese auf p. 44 u. ff. ausführlich besprochene „Anomalie verdünnter Lösungen einiger Salze“ steht mit unseren Erfahrungen in directem Widerspruch.

Die Ermittlung des Einflusses, den geringe Beimengen zum reinen Wasser auf die Compressibilität desselben ausüben, war für uns aus naheliegenden Gründen Gegenstand sorgfältiger Untersuchungen, deren Resultate in unserer Veröffentlichung¹⁾ nicht ausführlich mitgetheilt wurden, sondern bloss in dem Satz auf p. 168 Erwähnung fanden: „Da wir gefunden hatten, dass eine geringe Quantität von gelösten fremden Substanzen die beiden Constanten“ (der Compressibilität und der Capillarität) „nur äusserst wenig beeinflusst etc.“ Unsere Versuche wurden zum Theil bei 18°, zum Theil bei 0° mit verschiedenen Lösungen angestellt; aber keine derselben hatte eine „Anomalie“ gezeigt. Wir hatten somit einige Ursache, die Richtigkeit der Schumann'schen Angaben zu bezweifeln, da aber Hr. Schumann mittheilt, dass „die Thatsache, dass die Anomalie verdünnter Salzlösungen immer nur bei einer der beiden Beobachtungstemperaturen auftritt, und dass die Compressibilität deshalb eine grosse Abhängigkeit von der Temperatur zeigt“, so haben wir neuerdings die Versuche wiederholt mit Lösungen von KCl und CaCl₂, die möglichst genau dieselbe Temperatur und dieselbe Zusammensetzung hatten, wie die des Hrn. Schumann. Diese Versuche ergaben aber im wesentlichen dasselbe, wie unsere früheren, und wir können nunmehr mit voller Gewissheit sagen, dass das von Hrn. Schumann gefundene Resultat: die schwachen (2,52, resp. 3,86 proc.) Lösungen von KCl und CaCl₂ besitzen bei 15° eine grössere Compressibilität, als Wasser von derselben Temperatur, nicht richtig ist.

Wir glauben, von einer Besprechung der von Hrn. Schumann für sein Resultat angeführten „Wahrscheinlichkeitsgründe“, sowie von der Mittheilung unserer Ansicht über die Ursache der von Hrn. Schumann als Anomalie gedeuteten Erscheinung absehen zu können, eine andere Aeusserung des Verfassers veranlasst uns jedoch noch zu einer Bemerkung.

1) Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. 29. p. 165. 1886.

Auf p. 41 hat der Verfasser einige von verschiedenen Beobachtern gefundene Compressionscoefficienten zusammengestellt und schliesst aus dieser Zusammenstellung, dass die aus seinen Beobachtungen abgeleiteten Werthe „recht gut“ mit anderen und „besonders gut mit den gleichzeitig festgestellten Werthen der Hrn. Röntgen und Schneider übereinstimmen“. Der nächste Satz lautet: „Die in der soeben dargelegten Uebereinstimmung begründete Sicherheit der hier ermittelten Werthe kommt auch den Bestimmungen mit verdünnten Lösungen zu, von denen einige insofern Anomalien ergeben haben, als ihre Compressibilität grösser als diejenige des Wassers gefunden wurde.“

Eine so besonders gute Uebereinstimmung hatten wir eigentlich nicht erwartet, und deshalb haben auch wir einmal speciell die von Hrn. Schumann für die Compressibilität der Kochsalzlösungen gefundenen Werthe verglichen mit denen, die sich aus unseren Versuchen ergeben; dabei stellte sich heraus, dass die Uebereinstimmung doch keine so besonders gute ist; es kommen z. B. Abweichungen im Betrag von nahezu 10 Proc. vor, was in Anbetracht der Genauigkeit, die man nach unserer Erfahrung bei Compressionsversuchen erreichen kann, recht viel ist. Auf welchem Wege Hr. Schumann zu den Zahlen gekommen ist, die er in der Tabelle auf p. 41 unseren Werthen gegenüberstellt, ist in der Arbeit nicht genauer angegeben.

Wir benutzen die Gelegenheit, um zu unserer Arbeit einige Vervollständigungen zu liefern. Zunächst sei erwähnt, dass wir leider versäumt haben, die auf p. 168 unserer Arbeit in Aussicht gestellte genauere Angabe über den Einfluss der absorbirten Luft auf die Compressibilität des Wassers zu machen. Wir müssen deshalb nachträglich mittheilen, dass wir uns durch viele Versuche davon überzeugt haben, dass möglichst luftfreies und bei Atmosphärendruck mit Luft gesättigtes Wasser keine merklich verschiedene Compressibilität besitzen. Wir können mit Bestimmtheit angeben, dass der Unterschied der Compressibilitäten jedenfalls geringer ist als 2 pro Mille. Die von Colladon und Sturm gefundene be-

deutende Verschiedenheit in dem Verhalten von luftfreiem und lufthaltigem Wasser beruht daher auf einem Irrthum.

Als zweiten Nachtrag bringen wir das Resultat von neueren Versuchen über die Compressibilität von festem NaCl. Spaltenfreie Steinsalzstäbchen wurden in das eine Piëzometer gebracht, und der übrige Raum desselben mit concentrirter NaCl-Lösung ausgefüllt. Aus der in derselben Weise wie früher ausgeführten Bestimmung der relativen scheinbaren Compressibilität dieser Mischung, der bekannten relativen scheinbaren Compressibilität der concentrirten NaCl-Lösung, dem durch Wägungen bestimmten Verhältniss der Volumina des festen Salzes und der concentrirten Lösung konnte die relative scheinbare Compressibilität des festen NaCl berechnet werden. Diese Rechnung ergab den Werth 0,049.

Es ist gewiss bemerkenswerth, dass dieser Werth nicht sehr verschieden ist von der Zahl 0,044, den man erhält, wenn man die von uns für die relative scheinbare Compressibilität der NaCl-Lösungen aufgestellte Interpolationsformel¹⁾ über das durch die Löslichkeit des NaCl begrenzte Gebiet hinaus anwendet und die relative scheinbare Compressibilität des festen NaCl berechnet, indem man in jener Formel $n = \infty$ setzt.²⁾

Falls weitere Versuche mit anderen Salzen zu demselben Ergebnisse führen sollten, würde nachgewiesen sein, dass es möglich ist, die Compressibilität eines festen Körpers aus der Compressibilität seiner Lösungen wenigstens ungefähr zu berechnen.

Legt man die von uns zu $2,9 \cdot 10^{-6}$ angenommene Compressibilität des Glases zu Grunde (oder setzt man die Compressibilität des Wassers bei $18^\circ = 46,7 \cdot 10^{-6}$, was auf dasselbe hinauskommt), so findet man die wahre Compressibilität des Steinsalzes bei 18° :

aus unseren Versuchen mit festem NaCl = $5,0 \cdot 10^{-6}$;

aus der Interpolationsformel für die relative scheinbare Compressibilität der Lösungen = $4,8 \cdot 10^{-6}$;

1) Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. 29. p. 193. 1886.

2) Vgl. die Fussnote, l. c. p. 195.

aus der Interpolationsformel für die relative moleculare Compressibilität¹⁾ (Dichte des festen NaCl = 2,1676) = $4,7 \cdot 10^{-6}$.

Hr. Braun leitet aus seinen Versuchen²⁾ den Werth $1,4 \cdot 10^{-6}$ bei 1° ab. In Anbetracht dieser Nichtübereinstimmung halten wir es für angemessen, unsere Beobachtungen ausführlich mitzuthellen. Bezüglich der Bedeutung der in der folgenden Tabelle aufgeführten Zahlen, sowie der Berechnung und der Berücksichtigung der Fehlerquellen verweisen wir auf unsere citirte Abhandlung.

Mischung von festem NaCl und concentrirter Lösung.

Reihenfolge d. Ables.	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobach- tungszeit
1	20,410 cm	3,380 cm	8 ^h 46 ^m
2	26,575 "	5,330 "	9 1
3	20,470 "	3,550 "	2
4	20,500 "	3,550 "	17
5	26,570 "	5,425 "	31
6	20,550 "	3,675 "	32
7	20,565 "	3,660 "	46
8	21,640 "	4,005 "	57
9	20,590 "	3,710 "	58
10	20,610 "	3,720 "	10 8
11	26,870 "	5,640 "	23
12	20,650 "	3,830 "	24
13	20,630 "	3,755 "	38
14	26,780 "	5,580 "	53
15	20,630 "	3,780 "	54,5
16	20,580 "	3,680 "	11 8

Die Temperatur im Compressionscylinder betrug $17,9^\circ$.

Für das Verhältniss der corrigirten Depressionen in den Piëzometern II und I ergibt sich: aus den Ablesungen 1, 2 und 4 der Werth 0,303; aus den Ablesungen 4, 5 und 7 der Werth 0,300; aus den Ablesungen 10, 11 und 13 der Werth 0,303; aus den Ablesungen 13, 14 und 16 der Werth 0,300. Das Mittel aus diesen Werthen ist 0,3015; dividirt man diese Zahl durch 1,041, so erhält man 0,290 als relative scheinbare Compressibilität der Mischung.

Frühere Versuche hatten uns gezeigt, dass sehr leicht

1) Röntgen u. Schneider, l. c. p. 201.

2) Braun, Wied. Ann. 30. p. 266. 1887.

Luft in Bläschenform und namentlich in den kleinen Spalten der Steinsalzstücke vorhanden ist, und dass dadurch das Resultat der Versuche beträchtlich gefälscht werden kann. Wir haben deshalb zu den oben mitgetheilten Versuchen spaltenfreie Stücke eines sehr reinen Steinsalzkrystalles verwendet, die vor dem Einfüllen einzeln mit der Lupe untersucht wurden. Um aber ja sicher zu sein, haben wir mit derselben Füllung des Piézometers 5 Compressionsversuche bei bedeutend geringerem Drucke (ungefähr $\frac{1}{6}$ des gewöhnlich angewandten Druckes) angestellt¹⁾, von denen einer in der obigen Tabelle mitgetheilt ist (Ablesungen 7, 8, 9 und 10). Diese Versuche ergeben für die relative scheinbare Compressibilität die Werthe: 0,286, 0,288, 0,287, 0,292, 0,292. Die Uebereinstimmung untereinander ist, wie zu erwarten war, weniger gut; der Mittelwerth 0,290 stimmt aber so gut mit dem bei Anwendung grösserer Drucke gefundenen überein, wie es nur möglich sein kann, wenn gar keine Luft in dem Piézometer enthalten ist.

Das Volumen der Mischung betrug bei 18,0° und Atmosphärendruck: 62,675 ccm.

Die Wägungen ergaben:

Masse des leeren Piézometers = 63,760 g;

Masse des mit der Mischung gefüllten Piézometers = 171,318 g.

Beide Wägungen sind noch auf den luftleeren Raum zu reduciren. Die Dichte des zu den Compressionsversuchen gebrauchten festen NaCl fanden wir mit Hilfe des Pyknometers = 2,1676 bei 18,0°; die Dichte der concentrirten NaCl-Lösung ist nach früheren Bestimmungen bei 18,0° = 1,2011.

Die relative scheinbare Compressibilität der concentrirten NaCl-Lösung bei 18,0° haben wir in unserer Arbeit zu 0,566 angegeben.

Diese Data liefern für die relative scheinbare Compressibilität des festen NaCl den oben angegebenen Werth 0,049.

Phys. Labor. der Univ. Giessen, 2. Mai 1887.

1) Vgl. Röntgen u. Schneider, l. c. p. 182.

XVI. Ueber die Aufnahme des Wasserdampfes durch feste Körper; von Dr. T. Ihmori.

(Hierzu Taf. VII Fig. 12.)

§ 1. In diesen Annalen¹⁾ ist eine empfindliche Wage beschrieben worden, geeignet zur Messung der dünnen Wasserbeschläge, welche sich auf Glas und anderen Körpern in feuchtem Raume bilden.

Ich habe diese Wage neuerdings angewandt auf die Untersuchung von Materialien, welche bei feinen Wagenconstructionen vorkommen, sowie auf die Prüfung der zu Gewichtssätzen benutzten Körper Platin und Bergkrystall. Ein Theil des Versuchsmaterials, nämlich eine Reihe von Platin und Bergkrystallgewichtsstücken, sowie eine Anzahl von bearbeiteten Achatstücken wurde von der Normalaichungscommission zu Berlin gütigst zur Verfügung gestellt; ich spreche dafür der Commission hiermit meinen besten Dank aus. Auf Anregung der genannten Commission wurden auch einige der neuen Jenenser Thermometergläser der Untersuchung unterzogen und dazu Proben dieser Gläser von Hrn. Dr. Schott in Jena freundlichst überlassen.

§ 2. Die frühere Untersuchung hatte bereits ergeben, dass der Wasserbeschlag am Platin, wenn überhaupt sich ein solcher bildet, jedenfalls so gering ist, dass die Empfindlichkeit des damals benutzten Instrumentes zu seiner Bestimmung nicht ausreicht. Als ich nun daran ging, die Empfindlichkeit der Wage zu erhöhen, zeigte es sich, dass die letztere für die beabsichtigten feineren Messungen noch der Verbesserung bedürftig war.

Es ist an der a. a. O. beschriebenen Wage Siegelack angewandt. Allein dieser Körper nimmt in ähnlicher Weise wie Schellack²⁾ ziemlich viel Wasser auf und musste schon deshalb bei der Neuconstruction der Wage gänzlich vermieden werden. Es zeigte sich ferner, dass Messing — aus welchem Material bei der alten Wage die Lager für die Endschnitten

1) Warburg u. Ihmori, Wied. Ann. 27. p. 481. 1886.

2) Warburg u. Ihmori, l. c. p. 505.

gemacht waren — indem es sich mit der Zeit in feuchtem Raum mehr und mehr oxydirt, anfängt mehr und mehr Wasser aufzunehmen; auch dies führt Fehler herbei, indem der Wasserbeschlag sich auf den beiden Lagern nicht in gleicher Stärke bildete. Durch wiederholtes Putzen der Lager konnte der Fehler so ziemlich unschädlich gemacht werden, ganz beseitigt wurde er, als die Lager aus Platin gemacht wurden.

Die neue Construction des Balkens zeigt Fig. 12. Die aus Stahl gefertigten, besonders geschliffenen Schneiden *m*, *e*, *e* tragen ringförmige gespaltene Fortsätze, welche über den gläsernen Balken geschoben sind und sich an ihm durch Federkraft festhalten. An der Mittelschneide ist, ebenfalls durch Federkraft, der Rahmen *r* aus dünnem Messingdraht für den Spiegel *s* befestigt; an den beiden Stellen, an welchen der Draht die Mittelschneide fasst, ist er geschlitzt, und die Schlitzte sind über die Schneide geschoben. Der Ablese-
spiegel *s* wird in gleicher Weise durch die Schlitzte σ , σ gehalten. Das Laufgewicht *p* dient zur Regulirung der Empfindlichkeit. Das Lager für die Mittelschneide ist eine cylindrisch hohl geschliffene Achatplatte *a*, auf deren tiefster Linie die gehöhlte Schneide mit 2 Punkten aufruhet. Die Lager für die Endschnneiden sind, wie schon erwähnt, aus Platin. Das Gewicht des Balkens nebst Zubehör beträgt 0,43 g, das Gewicht eines Platinlagers 0,02 g.

Dieser Wage konnte bei einer Belastung von 0,5 g auf jeder Seite eine Empfindlichkeit von 200 Scalentheilen¹⁾ per Decimilligramm ertheilt werden, ohne dass irgend welche Trägheit oder Unsicherheit bemerkt wurde; nur müssen die Stahlschnneiden von Zeit zu Zeit mit feinstem Schmirgel geputzt werden. — Dagegen gelang es nicht, für höhere Belastungen gute Resultate zu erzielen.

Alle Versuche wurden wie die früheren im Vacuum angestellt.²⁾

§ 3. Die folgende Tabelle enthält einige für Metallbleche erhaltene Resultate, angeschlossen ist eine Angabe

1) Die Ablesungen am Spiegel geschahen ganz wie früher, vgl. Warburg u. Ihmori, l. c. p. 484.

2) Warburg u. Ihmori, l. c. p. 485. § 3.

über Siegellack. Die Bezeichnungen sind die der früheren Abhandlung: S ist die Oberfläche in Quadratcentimetern, G das Gewicht des untersuchten Körpers in Grammen, ε die Empfindlichkeit der Wage in Scalentheilen per Decimilligramm, ϑ_1 und ϑ die Temperaturen des Versuchsraumes und des Wasserreservoirs, p_1 und p die entsprechenden Wasserdampfdrucke, m die niedergeschlagene Wassermasse in Scalentheilen (die Correction wegen des Auftriebes¹⁾ ist nur bei den blanken Metallen angebracht). $d \cdot 10^6$ ist die „Dicke“ der Wasserschicht in Millionstel Centimetern²⁾ oder die per Quadratcentimeter niedergeschlagene Wassermenge in Millionstel Gramm.

Tabelle 1.

	S	G	ε	ϑ_1	ϑ	p_1	p	$p_1 - p$	m	$d \cdot 10^6$
Messing, gefirnisst	6,0	0,5	70	16,2	14,9	13,68	12,59	1,09	120 in 20'	28,6
Messing, blank	"	"	180	14,3	13,0	12,12	11,14	0,98	2,7 28	0,27
Messing, 7 Wochen an der Luft gelegen	"	"	200	18,3	16,8	15,62	14,21	1,41	in 15'	2,33
Stahl blank	3,8	"	180	17,4	15,9	14,76	13,42	1,34	4,2	0,61
" gelb angelaufen	"	"	180	16,4	15,2	13,86	12,84	1,02	12,4 in 40'	1,81
Nickel	4,92	"	180	17,4	16,3	14,76	13,77	0,97	8,7	0,98
"	"	"	"	16,1	14,8	13,60	12,51	1,09	8,9	1,00
Siegellack	8	"	100	14,6	13,2	12,35	11,28	1,07	93 in 1 St.	81,0

Es ergibt sich:

1. Mit Schellackfirniss überzogenes Metall nimmt viel Wasser auf, die Beendigung der Absorption wurde nicht abgewartet.

2. Auf „blanken“ Metallen wird nur wenig Wasser niedergeschlagen.

3. Oxydirte Metalloberflächen nehmen verhältnissmässig viel Wasser auf. Dasselbe wird übrigens — was in der Tabelle nicht vermerkt ist — in trockenem Raum nur zum Theil wieder abgegeben.

1) Warburg u. Ihmori, l. c. p. 487. (1).

2) Warburg u. Ihmori, l. c. p. 496. (2).

4. Siegellack verhält sich, wie schon § 1 erwähnt, ähnlich wie Schellack¹⁾; die Beendigung der Absorption wurde hier, wie auch unter 3, nicht abgewartet.

Die kleine Wasseraufnahme durch die als „blank“ bezeichneten Metalle rührt vielleicht von einer dünnen Oxydschicht her; ich erwähne, dass es hier 10—15' dauerte, bis die Absorption beendet war, und dass nach Verbindung mit dem Trockenapparat die Wage erst nach 20—30' auf ihren alten Stand zurückging. Dieses Verhalten ist ganz anders, als das des Glases, bei welchem nach Herstellung des Dampfdruckes 0 der Wasserbeschlag in längstens 1' verschwunden ist.²⁾

§ 4. Achat nimmt, wie die folgende Tabelle zeigt, sehr viel Wasser auf, das Ende der Absorption wurde nicht abgewartet, die Werthe m sind die in der ersten Stunde erhaltenen. In trockenem Raum wird das aufgenommene Wasser langsam wieder abgegeben. Die Correction auf den Auftrieb ist hier nicht angebracht.

Die benutzten Achatstücke gehören dem Hrn. Mechaniker Stückerath in Berlin; es waren Schneiden, Pfannen (A und B) und sogenannte Hütchen (C).

Tabelle 2.

Achat.

	S	G	ε	ϑ_1	ϑ	p_1	p	$p_1 - p$	$\frac{m}{\text{pro Stunde}}$	$d \cdot 10^6$
A_1 roth	2,34	0,5	180	17,0	15,7	14,40	13,25	1,15	427	101
A_2 hell	2,84	0,45	„	17,6	16,2	14,95	13,68	1,27	287	56,2
A_3 gelb	1,80	0,4	140	17,1	16,0	14,49	13,51	0,98	324	128
B_1 hell	2,34	0,35	180	17,9	16,8	15,23	14,21	1,02	439	104
B_2 gelb	0,63	0,08	200	19,4	17,8	16,73	15,14	1,59	206	164
C_1 hell	0,92	0,24	160	18,3	16,7	15,62	14,12	1,50	171	116
C_2 hell	1,02	0,25	200	18,9	17,2	16,22	14,58	1,64	185	90,6
C_3 hell gelb	0,7	0,14	160	18,8	17,3	16,12	14,67	1,45	107	95,5
C_3 gewaschen	0,7	0,14	160	16,9	15,8	14,30	13,34	0,96	116	104

§ 5. Es folgen die Resultate für Gewichtsstücke aus Bergkrystall, deren fünf untersucht wurden. m bedeutet hier

1) Warburg u. Ihmori, l. c. p. 505.

2) Warburg u. Ihmori, l. c. p. 499.

in Scalentheilen die Ablenkung, welche die Wage bei Herstellung des angegebenen Wasserdampfdrucks erfuhr; α ist der Auftrieb in Scalentheilen¹⁾; $m + \alpha$ mithin die aufgenommene Wassermenge in Scalentheilen.

Tabelle 3.
Bergkrystall.

	<i>S</i>	<i>G</i>	<i>s</i>	θ_1	θ	P_1	<i>p</i>	$p_1 - p$	<i>m</i>	α	$m + \alpha$	$d \cdot 10^3$
I	1,8	0,5	220	17,0	14,3	14,40	12,12	2,28	1,6	4,0	5,6	1,42
"	"	"	"	17,0	"	14,40	12,12	2,28	1,7	"	5,7	1,44
mit Wasser	{	"	260	16,4	"	13,86	12,12	1,74	-2	"	2,0	0,43
behandelt		"	"	16,4	"	13,86	12,12	1,74	-2	"	2,0	0,43
II	1,04	0,2	220	16,7	15,0	14,12	12,67	1,45	6	1,8	7,8	3,4
"	"	"	"	16,7	15,0	14,12	12,67	1,45	6	1,8	7,8	3,4
m. Leder abger.	"	"	260	17,9	16,3	15,23	13,77	1,46	2,7	2,4	5,1	1,9
m. Wass. behand.	"	"	"	13,6	11,8	11,58	10,30	1,28	-1	1,8	0,8	0,3
III	0,64	0,1	240	16,6	14,9	14,04	12,59	1,45	8,5	1,0	9,5	6,2
"	"	"	240	16,6	15,0	14,04	12,67	1,37	8,5	1,0	9,5	6,2
mit Leder ab-	{	"	260	17,2	15,4	14,58	13,00	1,58	2,9	1,1	4,0	2,4
gerieben		"	260	17,4	15,4	14,76	13,00	1,76	2,8	1,0	3,8	2,3
m. Wass. behand.	"	"	240	17,4	15,4	14,76	13,00	1,76	0	0,9	0,9	0,6
IV	"	"	220	16,4	14,7	13,86	12,43	1,43	4,5	0,9	5,4	3,8
"	"	"	220	17,0	15,0	14,40	12,67	1,73	4,4	0,9	5,3	3,8
m. Wass. behand.	"	"	200	17,2	15,8	14,58	13,34	1,24	-0,5	0,9	0,4	0,3
V	"	"	280	17,2	15,9	14,58	13,42	1,16	2,5	1,2	3,7	2,1
"	"	"	280	17,2	15,9	14,58	13,42	1,16	2,3	1,2	3,5	2,0
m. Wass. behand.	"	"	200	17,2	15,9	14,58	13,42	1,16	-0,5	0,9	0,4	0,3

Die Gewichtsstücke wurden zunächst nur durch Abbürsten gereinigt; sie zeigten dann eine nicht unbeträchtliche Absorption; die Werthe $d \cdot 10^6$ sind von derselben Grössenordnung wie bei Glas. Durch Abputzen mit Leder wird die Absorption verkleinert, mehr noch durch Abwaschen mit Wasser; nach dieser Behandlung ergibt sich m selbst überall 0 oder negativ.

Der Wasserbeschlag bildete sich im allgemeinen in 5' aus und verschwand in trockenem Raum zum grössten Theil in sehr kurzer Zeit.

1) Warburg u. Ihmori, l. c. p. 487. (1), durch Δm bezeichnet; $1/s$ ist hier genauer $1/s - 1/s'$ ersetzt, wo s' das spezifische Gewicht des Platins bedeutet.

§ 6. Tab. 4 gibt die für Platingewichtsstücke erhaltenen Resultate wieder.

Tabelle 4.
Platin.

		S	G	ε	ϑ_1	ϑ	P_1	P	$P-P_1$	m	$d \cdot 10^6$
Gew. I		4	0,5	200	17,7	16,2	15,04	—	—	9,8	1,22
	m. Leder abgerieben	"	"	"	—	—	—	—	—	0	0
Gew. II	"	"	"	300	—	—	—	—	—	0	0
Gew. III		4,4	"	220	15,6	14,1	13,17	11,96	1,21	3,2	0,33
"	"	"	"	"	15,9	14,1	13,42	11,96	1,46	3,3	0,34
"	"	"	"	200	14,8	13,2	12,51	11,28	1,23	1,7	0,19
"	"	"	"	"	15,2	13,8	12,84	11,73	1,11	1,7	0,19
Gew. IV		3,7	0,2	220	14,8	13,3	12,51	11,36	1,15	3,2	0,39
"	"	"	"	"	14,8	13,3	12,51	11,36	1,15	3,1	0,38
"	"	"	"	240	—	—	—	—	—	0	0
Gew. V	"	"	"	280	—	—	—	—	—	0	0

Die Platinstücke wurden zunächst geprüft, nachdem sie nur durch Abbürsten gereinigt waren. Der Versuch wurde sodann wiederholt, nachdem sie mit Leder abgeputzt waren; bei vier der geprüften Gewichtsstücke verschwand durch die letztere Behandlung die Wasseraufnahme gänzlich, nur bei einem Stück, Nr. III, gelang es nicht, sie zu beseitigen; es war dies, der Form und dem Aussehen nach zu urtheilen, ein älteres Gewichtsstück.

Da, wo die Absorption 0 beobachtet wurde, hatten ϑ_1 und ϑ ähnliche Werthe, wie in den anderen Fällen; es ist versäumt worden, diese Werthe hier genau zu notiren; daher sind sie in der Tabelle nicht aufgeführt.

§ 7. Es schien möglich, dass dem Platin durch das Abreiben mit Leder eine fettige Oberfläche ertheilt wurde und dadurch die Fähigkeit, Wasserdampf zu condensiren, verloren ging. Da es principiell von Interesse war, festzustellen, ob für eine reine Platinoberfläche durch die benutzte hochempfindliche Wage eine merkliche Wasseraufnahme nachgewiesen werden könne, so wurde ein Versuch mit einem 0,5 g schweren Platinblech von 27,5 qcm Oberfläche gemacht und dieses nur durch Glühen gereinigt. Während die Wage eine Empfindlichkeit $\varepsilon = 183$ besass, ergab

sich die Absorption unmerklich. Bei den Versuchen wurden an beiden Seiten der Wage gleiche Stücke dicken Platindrahts (D) aufgehängt, sodann abwechselnd der eine Draht D durch das Blech (B) ersetzt und wieder an seinen Platz gebracht.

In der folgenden Tabelle verzeichne ich die Ablesungen an der Scala im trockenen (a_0) und feuchten (a) Raum. Zunahme der Ablesung bedeutet ein Schwererwerden des Armes, an welchem das Blech aufgehängt war.

Tabelle 5.

Nr.		ϑ_1	ϑ	a_0	a
1	D	15,9	14,6	455	455,4
2	B	16,0	14,6	559,2	559
3	D	15,9	14,6	508	508
4	B	17,4	15,7	407,5	409
5	B	18,5	16,9	469,5	470,5
6	B	13,6	11,6	475	475

Bei Nr. 4—6 wurde das Blech jedesmal frisch durch Glühen gereinigt. Man sieht, dass in zwei Fällen (bei Nr. 4 und 5) bei B eine kleine Zunahme der Ablesung bei Zulassung des Wasserdampfs erfolgte (1—1,5 Scalentheile). In der That ist bei diesem Versuch die grösste Vorsicht zu beobachten, wenn er richtig ausfallen soll; nach dem Glühen darf das Blech durchaus nicht mit dem Finger berührt, sondern muss mittelst einer reinen Pincette gefasst und an die Wage gehängt werden.

Betrüge die Absorption durch das benutzte Blech 1 Scalentheile, so würde sich $d \cdot 10^6$ zu 0,02, d. h. die Dicke der Schicht $\frac{1}{6}$ Milliontelmillimeter ergeben. Schlägt sich also eine Wasserschicht nieder, so ist ihre Dicke kleiner als diese Grösse.

§ 8. Aus § 3—6 ergibt sich für die Construction einer Wage, welche von hygroskopischen Einflüssen möglichst befreit sein soll:

1. Dass es sich empfiehlt, die Metalltheile des Balkens überall, wo es möglich ist, zu platiniren; Anwendung von Schellackfirniss ist jedenfalls sehr unvorthellhaft.

2. Dass womöglich Anwendung von Achat am Wagebalken vermieden werde. Vielleicht kann man den Achat durch Bergkrystall ersetzen.

Als Material für Normalgewichtsstücke scheint nach § 5—6 bezüglich des hygroskopischen Verhaltens Platin den Vorzug vor Bergkrystall zu besitzen; in derselben Beziehung sind platinirte Gewichtsstücke aus Messing, wie sie Hr. Stückrath bis zu 1 g abwärts anfertigt, vortheilhaft.

Anhang. — Ich verzeichne hierunter die Resultate, welche ich für die Wasseraufnahme bei drei verschiedenen Jenenser Thermometergläsern erhalten habe. Die Zusammensetzung der durch XVI^{III} und XVIII^{III} bezeichneten Gläser ist nach gefälliger Angabe des Hrn. Dr. Schott die der ebenso bezeichneten Gläser in der Abhandlung des Hrn. H. F. Wiebe¹⁾; es enthält also XVI^{III} 67,5 Kieselsäure, 14 Natron, 7 Zinkoxyd, 7 Kalk, 2,5 Thonerde, 2 Borsäure; XVIII^{III} 52 Kieselsäure, 9 Kali, 30 Zinkoxyd, 9 Borsäure.

Die Untersuchung ist genau so geführt wie die entsprechende der mehrfach citirten Abhandlung²⁾; auch die Bezeichnungen der folgenden Tabelle sind dieselben. Der zeitliche Verlauf der Erscheinung war ähnlich wie bei den früher untersuchten Gläsern.³⁾

Die Vergleichung der letzten Columnne (*d. 10⁶*) der vorstehenden Tabelle mit der entsprechenden der früheren Abhandlung⁴⁾ lehrt, dass die Dicke der Wasserhaut bei den Jenenser Gläsern grösser ist, als bei Bleiglas und ungefähr von derselben Grösse, wie bei Thüringer- und Kaliglas unter den nämlichen Verhältnissen. Die Behandlung mit siedendem Wasser setzt auch bei Jenenser Glas die Wasseraufnahme erheblich herab.

1) H. F. Wiebe, Berl. Ber. 40. p. 1021. 1885.

2) l. c. § 11.

3) l. c. §§ 4 und 13.

4) l. c. p. 497.

Tabelle 6.

Jenenser Glas.

XVI^{III}. Spec. Gew. 2,58. $S = 32,6$. $\varepsilon = 100$.

ϑ_1	ϑ	p_1	p	$p_1 - p$	m	$d \cdot 10$
18,4	16,3	15,7	13,8	1,9	107,4	3,30
15,7	9,7	13,3	9,0	4,3	25,7	0,79
mit siedendem Wasser behandelt						
16,8	14,8	14,2	12,5	1,7	20,9	0,64

XVIII^{III}. Spec. Gew. 2,78.Erste Probe (α). $S = 30,4$. $\varepsilon = 100$.

18,1	15,9	15,4	13,4	2,0	66,4	2,18
18,5	10,0	15,8	9,1	6,7	9,7	0,32
mit siedendem Wasser behandelt						
16,3	14,2	13,8	12,0	1,8	20,8	0,68

Zweite Probe (β). $S = 29,1$. $\varepsilon = 100$.

18,4	16,3	15,7	13,8	1,9	66,4	2,28
18,6	10,0	15,9	9,1	6,8	8,4	0,29
mit siedendem Wasser behandelt						
19,1	17,5	16,4	14,9	1,5	18,7	0,59

XI^{III}. Spec. Gew. 2,59.Erste Probe (a). $S = 27,0$. $\varepsilon = 100$.

17,2	15,2	14,6	12,8	1,8	107,5	3,99
18,1	9,6	15,4	8,9	6,5	25,5	0,95
mit siedendem Wasser behandelt $\varepsilon = 112$						
15,3	13,1	12,9	11,2	1,7	10,6	0,35

Zweite Probe (b). $S = 26,6$. $\varepsilon = 120$.

15,8	14,0	13,3	11,9	1,4	108,7	3,40
15,4	9,7	13,0	9,0	4,0	17,6	0,55
mit siedendem Wasser behandelt						
16,3	14,3	13,8	12,1	1,7	14,1	0,44

Phys. Inst. Freiburg i. Br., 12. April 1887.

XVII. Ueber den Krystallwassergehalt gelöster Cobaltsalze; von Jacob Kallir.

(Hierzu Taf. VII Fig. 13–14.)

I. Beschreibung der Erscheinung und der Untersuchungsmethode.

Eine wässrige Lösung von Cobaltchlorid ändert beim Erhitzen ihre Farbe infolge der Entwässerung der Salzmoecüle. Diese Farbenreaction gestaltet sich bedeutend intensiver, wenn man die Lösung mit Chlornatrium sättigt. Die ursprünglich röthliche Farbe der Flüssigkeit geht dann beim Erwärmen nach und nach in eine tief blaue über; die Anwesenheit des Chlornatriums beschleunigt also die Entwässerung. Ich habe diesen Vorgang näher untersucht und hierzu die Lichtabsorption der Lösung benutzt. Die intensive Farbenänderung lässt sich im Absorptionsspectrum quantitativ verfolgen. Besonders geeignet ist hierzu der Bezirk um die *D*-Linie. Die Lichtintensität nimmt an dieser Stelle stetig ab, ist aber selbst am Endpunkt der Reaction noch deutlich messbar. Aus den bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Absorptionscoefficienten lässt sich der Grad der Umsetzung in folgender Weise ermitteln. Die Flüssigkeit kann bei jeder Temperatur als Gemisch zweier anderer betrachtet werden, von denen die eine nur unzersetzte, d. h. wasserhaltige, die andere nur zersetzte wasserfreie Salzmoecüle enthält. Der ganze Process verlaufe in einem planparallelen Troge von der Dicke *d*. Man beobachtet dann zuerst den Absorptionscoefficienten *A* für die noch nicht umgesetzte Lösung, und am Schlusse der Reaction die entsprechende Grösse *E* für die Lösung, in welcher alle Salzmoecüle entwässert sind. Irgend eine mittlere Temperatur, bei welcher $1/x$ der Cobaltchloridmenge entwässert sei, ergebe den Coefficienten *M*. Die Wirkung der Lösung wird in diesem Falle dieselbe sein, welche zwei hintereinander in den Weg der Lichtstrahlen geschaltete Lösungen hervorbringen würden, von denen die eine nur unzersetzte, die andere nur zersetzte Salzmoecüle enthielten. Die Schichtendicken dieser Flüssigkeitsmengen

würden $d - (d/x)$, resp. d/x sein, ihre Concentrationen dieselben, wie diejenigen der Lösungen, welche die Grössen A und E geliefert hatten. Wir erhalten somit die Gleichung:

$$M = A^{\left(1 - \frac{1}{x}\right)} \cdot E^{\frac{1}{x}}.$$


Hieraus folgt:
$$\frac{1}{x} = \frac{\log M - \log A}{\log E - \log A}.$$

Die Grössen A , E und M werden direct gemessen, also kann man mit Hülfe der eben gefundenen Gleichung den jeder Temperatur zugehörigen Werth von $1/x$ bestimmen.

Die Absorptionscoëfficienten wurden mit Hülfe des Glan'schen Photometers bestimmt.¹⁾ Die Einstellung des Fernrohres auf bestimmte Spectralstellen geschah mit Hülfe des Horizontalkreises, da die Scala des Instrumentes nicht genügend festgestellt werden konnte.

Die für die Messungen verwendete Petroleumlampe (Flachbrenner) wurde derart gestellt, dass die Flamme dem Apparate ihre schmale Seite zuwandte. Ein Eisenblechcylinder mit Kappe, der einen vertical verschiebbaren Ausschnitt zum Durchlassen des Lichtes nach dem Apparat besass, umgab die Lampe. Durch eine passend gestellte Convexlinse wurden die austretenden Lichtstrahlen parallel gemacht.

Der Petroleumbehälter der Lampe wurde durch darüberfliessendes Wasser auf constanter Temperatur gehalten.

Zur Aufnahme der Lösungen diente ein Trog, der aus einer ca. 8 mm dicken, quadratischen Glasplatte mit förmigem Ausschnitt bestand, an welche beiderseits Spiegelglasplatten von gleicher Grösse gelegt wurden. Zwischen die Glasplatten kam behufs Dichtung je ein Blättchen Guttaperchapapier mit entsprechendem Ausschnitt zum Durchlassen der Lichtstrahlen zu liegen. Der so vorgerichtete Trog wurde zwischen zwei entsprechend geformten, dicken Metallplatten mit Hülfe von 4 Schrauben festgepresst. Zwischen den Glas-

1) Glan, Wied. Ann. 1. p. 351. 1877; siehe auch Ketteler u. Pulfrich, Wied. Ann. 12. p. 481. 1881; 14. p. 177. 1881; 15. p. 337. 1882.

und Metallplatten befanden sich ca. 1,5 mm dicke Gummischeiben, welche ein Undichtwerden während des Erwärms verhindern. Dieser Trog bewährte sich vollkommen. Es konnte auch nicht bemerkt werden, dass durch den Druck farbige Ringe hervorgerufen worden wären. Während der Dauer einer Versuchsreihe war der Trog mit einem Kork verschlossen.

Das Erwärmen geschah im Luftbade. Dasselbe bestand aus einem doppelwandigen parallelepipedischen Kasten aus Eisenblech mit abnehmbarem Deckel. An zwei gegenüberliegenden Wänden waren kreisrunde Oeffnungen von etwa 3,5 cm Durchmesser angebracht, in welche Thoncylinder eingesetzt und mit Asbest möglichst gedichtet wurden. In diesem Kasten wurde der Trog auf einem Stativ angebracht. Während des Erwärms waren die Thoncylinder mit Korken verschlossen. Ein durch den Deckel eingeführtes Thermometer diente zur Bestimmung der Temperatur. Um sicher zu sein, dass die untersuchte Flüssigkeit die Temperatur des Luftbades angenommen hatte, hielt ich dieselbe längere Zeit constant und stellte während dessen mehrere Messungen an. Das Verfahren wurde fortgesetzt, bis die letzten beiden Messungen keinen merklichen Unterschied zeigten. Die während der Beobachtungen in das Luftbad eindringende kalte Luft bewirkte keine merkbare Abkühlung der Flüssigkeit.

Behufs Bestimmung der Absorptionscoëfficienten wurde in den Trog ein Glaskörper eingelegt. Derselbe bewirkt, dass sich vor den beiden Spalthälften des Apparates zwei verschieden dicke Flüssigkeitsschichten befinden. Es sei mit D die Dicke der oberen, mit d die der unteren bezeichnet, und $D/d = n$ gesetzt. Ist L der Absorptionscoëfficient für die untere Schicht, so ist L^n derjenige für die obere. Dreht man dann das am Photometer befindliche Nicol'sche Prisma bis zum Ausgleich der Helligkeiten beider Spaltbilder um α^0 , so folgt:

$$\frac{L^n}{L} = \operatorname{tg}^2 \alpha \quad \text{oder:} \quad \log L = \frac{2}{n-1} \log \operatorname{tg} \alpha.$$

Die Dimensionen des Troges wurden mittelst eines Sphärometers bestimmt. Die Dicke des eingelegten Guttapercha-

papiers betrug 0,05 mm. Für die weiterhin mitgetheilten Messungen sind 2 Tröge verwendet worden. Für den ersten war:

$$d \text{ (Dicke der wirkenden Schicht)} = 2,801 \text{ und } \frac{2}{n-1} = 1,17,$$

für den zweiten:

$$d = 1,527, \quad \frac{2}{n-1} = 0,47.$$

Den weiter unten folgenden Tabellen sind die betreffenden Constanten beigelegt. Die mit dem zweiten Troge ($d = 1,527$) erhaltenen Werthe sind des bequemeren Vergleichs halber für die Schichtendicke $d = 2,801$ umgerechnet.

Für die Messungen wurde eine Normallösung verwendet, welche man durch Auflösen von festem Cobaltchlorid in destillirtem Wasser erhalten hatte. Diese Lösung reagirte etwas sauer und wurde deshalb mit kohlensaurem Cobalt digerirt. Ihr Gehalt ergab sich in einfacher Weise aus einer Analyse (Reduction im Wasserstoffstrome).

Es hinterliessen:

7,2717 g der Lösung

0,2461 g metallisches Cobalt.

Somit enthält 1 g der Normallösung:

0,0746 g CoCl_2 .

Vor Beginn jeder Versuchsreihe wurde nachgesehen, ob der Trog dicht war, und alsdann das Photometer derart eingestellt, dass beide Spalthälften gleich hell erleuchtet waren. Beim Einschalten des Troges achtete man darauf, dass die von seiner Vorderwand reflectirten Lichtstrahlen auf den Ausschnitt im Lampencylinder trafen, ein Zeichen dafür, dass die Lichtstrahlen senkrecht auf die Trogwände fielen.

Zur Bestimmung eines Winkels α wurden je zwei um 180° verschiedene Stellung des Nicols benutzt. Die weiterhin mitgetheilten Werthe sind Mittel aus je drei derartigen Doppelbeobachtungen. Die grösste Abweichung einer Einzelablesung vom Mittel betrug im ungünstigsten Falle etwa $20'$.

II. Messungen und Resultate.

Einige qualitative Vorversuche hatten gezeigt, dass der Verlauf der Entwässerung wesentlich von der Sättigung in Bezug auf das Chlornatrium abhängt. Versetzt man also eine Kochsalzlösung nach und nach mit verschiedenen Mengen Cobaltchlorid, so verläuft der Process stets in nahezu gleicher Weise, der Endpunkt der Reaction tritt immer bei etwa gleicher Temperatur ein. Es wurde deshalb zunächst untersucht, wie sich eine Cobaltchloridlösung bei Zusatz verschiedener Mengen Chlornatrium verhält. Um eine Bestimmung der Grösse E des Absorptionscoefficienten der völlig umgesetzten Lösung zu erhalten, benutzte man zuerst einen mit Chlornatrium nahezu völlig gesättigten Theil der Normallösung. In eine abgewogene Menge der letzteren wurden bei gewöhnlicher Temperatur kleine Mengen Kochsalz nach und nach eingetragen, dessen Gewicht sich schliesslich aus der Gewichtszunahme der Flüssigkeit ergab. Zu 5,22 g der Normallösung waren 1,12 g NaCl gebracht worden. Diese Lösung ergab die in Tab. I enthaltenen Resultate. In allen folgenden Tabellen sind unter t die Temperaturen, unter α die Drehungswinkel des Nicols und unter L die Absorptionscoefficienten gegeben.

Tabelle I.

t	α	$L_{(d=2,901)}$	t	α	$L_{(d=2,901)}$
18,5	39° 55'	0,811	89	11° 41'	0,160
60	31 40	0,568	91	9 12	0,119
71,5	26 17	0,438	94	5 56	0,070
81	19 49	0,303	96	5 53	0,070
85	16 6	0,234			

Bei Temperaturen über 94° trat keine Aenderung mehr in der Lichtabsorption ein. Es darf also angenommen werden, dass der Entwässerungsvorgang da sein Ende erreicht hat. Eine genauere Bestimmung dieser Endtemperatur als bis auf etwa 1° wird nicht zu erreichen sein. Beim Abkühlen der Flüssigkeit wurden 2 Controlmessungen (Tabelle I_a) angestellt, welche zeigen, dass in der That beim

Erwärmen und Abkühlen der gleichen Temperatur dieselbe Lichtabsorption entspricht.

Tabelle I_a.

t	α	L
60°	31° 44'	0,569
19	39 53	0,810

Der Verlauf des Processes ist somit als constant anzusehen, und der bei 94° gemessene Absorptionscoefficient repräsentirt die Grösse E .

Die Constante A konnte mit Hülfe der eben untersuchten Lösung nicht bestimmt werden, da diese letztere schon bei gewöhnlicher Temperatur violetter aussieht, als die reine Cobaltlösung, also schon entwässerte Molecüle enthält. Zur Ermittlung der genannten Grösse wurde deshalb die reine Normallösung ohne Zusatz von Chlornatrium verwendet. An der auf diese Weise gefundenen Grösse A_1 ist noch eine Correction anzubringen, die davon herrührt, dass sich das Volumen der Lösung bei Zusatz von Kochsalz vergrössert, ohne dass mehr färbende Substanz hinzutritt. Diesem Umstande wurde in folgender Weise Rechnung getragen. Ist s_0 das specifische Gewicht der reinen Cobaltlösung, so haben g g das Volumen:

$$V_0 = \frac{g}{s_0}.$$

Fügt man zu diesen g g der Lösung r g Kochsalz und setzt das specifische Gewicht der neuen Lösung gleich s_1 , so ist deren Volumen:

$$V_1 = \frac{g + r}{s_1}.$$

In beiden Fällen ist die Quantität des färbenden Mediums dieselbe. Somit gibt der Quotient V_0/V_1 ein Maass für die Ausdehnung. Die Grösse A für die mit Kochsalz versetzte Lösung ergibt sich dann aus der Gleichung:

$$A = A_1 \left(\frac{v_0}{v_1} \right).$$

Das Verhalten der reinen Cobaltlösung bei Steigerung der Temperatur ist aus Tab. 2 ersichtlich.

Tabelle II.

t	α	$L_{(d=2,301)}$
18,5	42° 2'	0,886
72,5	40 24	0,828
89	39 17	0,791
101,5	35 34	0,750

Aus den Werthen für L ergibt sich, dass die Aenderung der Absorption sehr langsam vor sich geht. Nehmen wir nun an, dass die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur noch keine entwässerten Molecüle enthält, so werden wir die bei 18,5° beobachtete Grösse L als identisch mit A_1 betrachten dürfen.

Das specifische Gewicht der Normallösung ist 1,070, das der zuerst untersuchten Lösung ist 1,203. Aus diesen Zahlen in Verbindung mit den p. 1019 gegebenen folgt:

$$\frac{v_0}{v_1} = 0,93.$$

Unter Zugrundelegung dieses Werthes folgen für die zuerst untersuchte Lösung folgende nach der Formel von p. 1016 erhaltenen Werthe für $1/x$.

Tabelle III.

t	$1/x$	t	$1/x$
18,5	0,038	85	0,529
60	0,179	89	0,679
71,5	0,282	91	0,795
81	0,427	94	1,000

Da die reine Cobaltlösung keine Beobachtung der Grösse E zulässt, so ist diese Constante aus Tab. I entnommen und unter Anbringung der erwähnten Correction für die Berechnung der für die Normallösung geltenden Werthe von $1/x$ verwendet worden. Die Resultate sind in Tab. IV zusammengestellt.

Tabelle IV.

t	$1/x$	t	$1/x$
18,5	0,000	89	0,042
72,5	0,021	101,5	0,061

Weiterhin wurde eine Lösung untersucht, die halb so viel Kochsalz enthielt, als die erste. (5,22 g Normallösung und 0,56 g NaCl.)

Bei dieser Lösung trat unterhalb des Siedepunktes keine völlige Umsetzung ein, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich. Für sie musste also auch die Constante E unter Anbringung der entsprechenden Correction aus dem früher erhaltenen Werthe berechnet werden. Das specifische Gewicht dieser Lösung war 1,148.

Tabelle V.

t	u	$L_{(d=2,801)}$	$1/x$
18,5	41° 37	0,871	0,008
61,5	36 49	0,713	0,081
83	30 10	0,530	0,199
91	26 20	0,439	0,282
95	24 0	0,388	0,312
101,5	17 54	0,267	0,452

Weiterhin wurde noch eine bei gewöhnlicher Temperatur mit Kochsalz vollständig gesättigte Portion der Normallösung untersucht. Da sich die hierzu verwendete Kochsalzmenge nicht in einfacher Weise ermitteln liess, ist eine directe Bestimmung der für die Correction nöthigen Grösse v_0/v_1 nicht ausgeführt worden. Die eben genannte Lösung ist indessen von der zuerst untersuchten nicht sehr verschieden, sodass der für jene gefundene Werth von v_0/v_1 auch hier in Rechnung gebracht wurde. Der hierbei begangene Fehler liegt innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler. Die für die letztbeschriebene Lösung erhaltenen Werthe sind in Tab. VI (p. 1023) zusammengestellt. Für diese Messungen war der zweite Trog (wirkende Schicht $d = 1,527$) verwendet worden. Die für diese Schichtendicke geltenden Werthe der Lichtabsorption sind unter L' gegeben, die für die Schichtendicke $d = 2,801$ (die des ersten Troges) berechneten Werthe unter L .

Ueber 84° fand, wie die Tabelle zeigt, keine Aenderung mehr in der Lichtabsorption statt. Der dieser Temperatur zugehörige Werth von L ist also gleich E zu setzen; er stimmt mit dem bei der ersten Lösung bei 94° gefundenen

gut überein. Dass bei dieser Lösung der Endpunkt der Reaction erst bei höherer Temperatur eintrat, als bei der zuletzt untersuchten, liegt daran, dass dieselbe weniger Chlornatrium enthält, als die letztere.

Tabelle VI.

t	α	$L_{(d=1,527)}$	$L_{(d=2,801)}$	$1/x$
21	37° 52'	0,888	0,801	0,043
50	27 53	0,741	0,571	0,177
61	22 2	0,654	0,452	0,269
67,5	17 48	0,586	0,369	0,350
72,5	15 56	0,555	0,292	0,441
78	9 10	0,425	0,201	0,588
81,5	6 14	0,349	0,140	0,722
84	2 48	0,242	0,071	1,000
86	2 50	0,244	0,071	(1,000)

Die bisher gewonnenen Resultate sind in der beigegebenen Curventafel graphisch dargestellt. Die Curven in Fig. 13 geben den Verlauf der Lichtabsorption, und zwar sind als Abscissen die Temperaturen in Graden, als Ordinaten die restirenden Lichtstärken in Procenten eingetragen. Alle Curven gelten für die Schichtendicke $d = 2,801$ der Flüssigkeit, d. h. die Ordinaten sind das Hundertfache der in den Columnen L enthaltenen Werthe. In Fig. 14 ist der Verlauf der Entwässerung dargestellt. Als Abscissen sind wieder die Temperaturen, als Ordinaten aber die Quantitäten des jeweils bereits entwässerten Cobaltchlorids in Procenten genommen. Letztere Zahlen sind das Hundertfache der unter $1/x$ gegebenen Werthe. Die den Curven beigegeführten römischen Zahlen beziehen sich auf die zugehörigen Tabellen des Textes.

Die Curven lassen bemerken, dass der Entwässerungsvorgang continuirlich fortschreitet, dass sich zwischen dem ursprünglich vorhandenen Hydrat und dem Endproduct keine intermediären Hydrate bilden. Ob das Salz im Endzustand das Anhydrid oder das Hydrat mit 1 aq. ist, kann hier nicht entschieden werden. Die Curven der Fig. 14 zeigen, dass der Process bei steigender Temperatur zuerst langsam, dann immer schneller fortschreitet. Bei näherer Betrachtung dieser Curven bemerkt man ferner, dass sie nahezu congruent und

nur der Lage im Coordinatensystem nach verschieden sind; sie erscheinen in der Richtung der Abscissenaxe gegen einander verschoben. In der That gelangt man zu Curve III, wenn man Curve VI um etwa 9—10 Einheiten des Coordinatensystems nach rechts verschiebt, und zu Curve V, wenn man noch etwa 19—20 Einheiten weiter geht. Das Verhalten zeigt sich am deutlichsten in den Curvenstücken, in denen die Ordinaten grösser als 20 sind. Weiter unten sind die Curven nur interpolirt, da an diesen Stellen keine Beobachtungen vorliegen. Die Curve IV lässt sich nicht weit genug verfolgen, als dass sie zu derartigen Vergleichen könnte herangezogen werden.

Wir erhalten so das Resultat, dass der Entwässerungsvorgang der Form seines Verlaufes nach unabhängig ist von der Menge des zugesetzten Chlornatriums. Das Variiren des Kochsalzgehaltes bewirkt nur ein Verschieben des Processes innerhalb der Temperatur.

Wie sich die reine Cobaltlösung beim Erhitzen verhält, lässt sich auf dem hier verfolgten Wege nicht hinreichend genau prüfen. Die Veränderungen sind so geringfügig, dass von der betreffenden Curve nur ein ganz flaches Stück erhalten werden kann. Man wird aber zu dem Schlusse berechtigt sein, dass der Process hier ebenso verläuft, wie bei den mit Kochsalz versetzten Lösungen. Nimmt nämlich der Chlornatriumgehalt derselben ab, so verschiebt sich der Process nach höheren Temperaturen, d. h. die Wirkung des Kochsalzes kann durch Temperaturerhöhung vollständig ersetzt werden. Somit wird eine reine Cobaltchloridlösung eben nur den Anfang des Entwässerungsvorganges beobachten lassen, da die Verschiebung hier so gross ist, dass selbst beim Siedepunkt der Flüssigkeit erst ein ganz kleiner Theil des Salzes entwässert ist.

Eine einfache Beziehung zwischen einer Chlornatriummenge und dem Temperaturintervall, um welches sie den Process verschiebt, ist aus den vorliegenden Beobachtungen nicht ersichtlich. Wir haben zwei Lösungen untersucht, von denen die eine doppelt soviel Kochsalz enthält, als die andere. Ein Vergleich der diesen Lösungen zugehörigen Curven III

und V (Fig. 14) mit Curve IV (zur reinen Cobaltlösung gehörig) zeigt, dass der Sprung von Curve IV zu V bedeutend grösser ist, als der von V zu III. Die Abstände sind nicht dem Unterschied im Kochsalzgehalt entsprechend gleich. Die Differenz der Abstände ist so gross, dass sie auch nicht durch die Ungenauigkeit der Curve IV bewirkt sein kann.

Zur Controle der aus den vorstehenden Messungen gewonnenen Resultate diene eine Beobachtung mit Hülfe von Sonnenlicht an der Stelle der Wasserstofflinie $H\gamma$. Es wurde hierzu die zuerst untersuchte Lösung benutzt. Die Resultate dieser Messungen sind in Tabelle VII enthalten. In der Columnne III sind die aus der vorher erhaltenen Curve III entnommenen Werthe von $1/x$ angegeben.

Tabelle VII.

t	α	$L'_{(d=1,537)}$	$1/x$	III
23	33° 36'	0,825	0,049	0,044
75	36 0	0,861	0,326	0,33
84	37 38	0,885	0,510	0,50
91	39 48	0,918	0,749	0,755
94	42 6	0,954	1,000	1,000
96	42 6	0,954	1,000	1,000

Auch hier zeigte sich die Stärke der Absorption von 94° an constant. Die Grösse A war aus einer Messung an der reinen Normallösung und nach Abbringung der erwähnten Correction gleich 0,819 gefunden worden. Die Uebereinstimmung der hier für $1/x$ gefundenen Werthe mit den früher erhaltenen ist hinreichend, um die Richtigkeit der Beobachtungen zu bestätigen.

Um weiterhin zu sehen, welchen Einfluss das Variiren des Cobaltgehaltes auf den Vorgang ausübt, untersuchte ich die auf $\frac{1}{3}$ verdünnte und dann mit Chlornatrium gesättigte Normallösung. Die Resultate sind in Tab. VIII enthalten. In Columnne VI sind zum Vergleich die Werthe für $1/x$ angegeben, welche der mit Kochsalz gesättigten Normallösung zugehören und aus Curve VI entnommen sind.

Tabelle VIII.

t	α	$L'_{(\alpha = 1,527)}$	$1/x$	VI
21,5	42° 48'	0,965	0,085	0,04
71,5	32 40	0,812	0,417	0,425
83	22 48	0,666	0,855	0,865
85	16 19	0,623	1,000	1,000
86,5	16 18	0,623	1,000	1,000

Ueber 85° war keine Aenderung der Absorption bemerkbar. Die erhaltenen Werthe für $1/x$ stimmen mit denen für die mit Kochsalz gesättigte Normallösung fast völlig überein, die Unterschiede liegen innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler. Die Unterschiede, welche das Variiren des Cobaltgehaltes bewirkt, sind also jedenfalls so klein, dass sie auf dem hier verfolgten Wege nicht ermittelt werden können. Aus Tab. VIII ergibt sich vielmehr, dass der Verlauf des Processes bei zwei mit Chlornatrium gesättigten Cobaltlösungen auch dem Temperaturintervall nach, innerhalb dessen er sich abspielt, wesentlich der gleiche ist.

Die auf $1/3$ verdünnte Lösung mit anderen Mengen Kochsalz zu versetzen und mit den Resultaten, welche die Normallösung gab, zu vergleichen, ist nicht ohne weiteres möglich. Wir werden Lösungen dann als relativ gleich mit Kochsalz gesättigt betrachten, wenn sie gleiche Theile der Chlornatriummenge enthalten, die sie überhaupt zu lösen vermögen. Solche Lösungen aber werden wir im allgemeinen nicht herstellen können, da die Menge Chlornatrium, welche eine Cobaltchloridlösung aufzunehmen vermag, nicht bekannt ist. Nur einen Zustand gleicher relativer Sättigung kann man ohne weiteres herstellen, d. i. den der vollständigen Sättigung mit Kochsalz. Zwei solche Lösungen zeigten aber völlig identischen Verlauf der Entwässerung; wir werden also wohl zu dem Schlusse berechtigt sein, dass der Verlauf der Erscheinung auch dem Temperaturintervall nach für zwei Cobaltlösungen stets dann identisch sein wird, wenn beide mit Chlornatrium relativ gleich gesättigt sind.

Demgemäss lassen sich die Resultate der vorliegenden Untersuchung folgendermassen zusammenfassen.

1) Die Art und Weise des Verlaufes der Entwässerung, welche vor sich geht, wenn man eine mit Chlornatrium versetzte Cobaltchloridlösung erhitzt, ist für alle derartigen Lösungen und für jeden beliebigen Kochsalzgehalt wesentlich dieselbe.

2) Das Variiren des Chlornatriumgehaltes bewirkt ein Verschieben des Temperaturintervalles, innerhalb dessen die Entwässerung vor sich geht. — Der Process verläuft bei um so niedrigeren Temperaturen, je mehr Chlornatrium in der Lösung enthalten ist.

Anhang.

Die hier untersuchte Erscheinung wird nicht nur durch Chlornatrium, sondern auch durch Jod- und Bromnatrium hervorgerufen. Die Wirkung des Chlornatriums ist die intensivste, die des Jodnatriums die schwächste. Auch die analogen Kaliumverbindungen wirken in derselben Weise. Eine eingehende Untersuchung wird aber hier durch den Umstand erschwert, dass die Löslichkeit dieser Salze bei verschiedenen Temperaturen sehr verschieden ist, eine Eigenthümlichkeit, welche das Chlornatrium nicht zeigt. Eine mit Chlorkalium bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung vermag bei höheren Temperaturen noch viel mehr von diesem Salze aufzunehmen. Wir wissen aber, dass der Sättigungsgrad in Bezug auf das entwässernde Salz massgebend ist für den Verlauf der Erscheinung. Ein mit Chlorkalium bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Theil der Normallösung gab die in Tab. IX enthaltenen Resultate:

Tabelle IX.

t	α	L	L
20	40° 24'	0,927	0,868
63	30 51	0,785	0,636
90	15 7	0,541	0,317

Man sieht, dass diese Lösung die Beobachtung eines Endzustandes nicht zulässt und auch einen anderen Gang des Processes zeigt, als bei Gegenwart von Chlornatrium.

Es war versucht worden, die Lösung durch Hinzufügen von überschüssigem Chlorkalium während des Erwärmens gesättigt zu erhalten. Dieser Versuch misslang, da die Lösung beim Erhitzen nicht homogen blieb, sondern Schlieren bildete.

Die Fähigkeit der genannten Salze, die Entwässerung anderer zu beschleunigen, lässt sich z. B. auch am Kupferchlorid beobachten, doch ist die hier eintretende Farbenänderung für optische Beobachtungen nicht günstig.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Hrn. Geh. Rath Prof. Dr. G. Wiedemann, sowie auch Hrn. Prof. E. Wiedemann meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die mannigfache Unterstützung und Förderung, die sie mir bei Ausführung der vorliegenden Untersuchung haben zu Theil werden lassen.

**XVIII. *Erwiderung auf Hrn. W. Voigt's
Bemerkungen zur elliptischen Polarisation des
von durchsichtigen Körpern reflectirten Lichtes;
von W. Wernicke.***

Im 31. Bande dieser Annalen erhebt Hr. W. Voigt Einwürfe gegen einen aus meinen Untersuchungen gezogenen Schluss und leitet daraus mehrere, die Ursache der elliptischen Polarisation betreffende Folgerungen ab. Die von mir im 30. Bande mitgetheilten Versuche haben zu dem Resultate geführt, dass das Vorhandensein der durch Poliren entstandenen Oberflächenschicht dadurch angezeigt wird, dass der Haupteinfallswinkel vom Arc. tang. des Brechungsindex des untersuchten Körpers wesentlich verschieden ist, und dass nach geeigneter Behandlung der Oberfläche die Schicht so weit entfernt werden kann, dass der Brechungsindex mit der Tangente des Haupteinfallswinkels übereinstimmt. Ob-

wohl die Aenderung des Winkels erheblich war, so zeigte sich doch keine erhebliche Verminderung der Ellipticität. Hieraus schloss ich, dass die Ursache der letzteren nicht die durch das Poliren hervorgebrachte Oberflächenschicht sein kann.

Gegen diesen Schluss wendet sich Hr. Voigt, indem er zunächst die Unzulässigkeit der Hypothese erklärt, „dass der Brewster'sche Polarisationswinkel nur eintreten kann, wenn keine Oberflächenschicht vorhanden ist.“ Den Begriff der Oberflächenschicht aber fasst hier Hr. Voigt im allgemeinsten Sinne des Wortes, während dem Sinne und dem Wortlaute meines Satzes nach die durch Poliren entstandene Schicht zweifellos gemeint ist. Die genannte Hypothese habe ich weder ausgesprochen, noch stillschweigend benutzt, bin mir vielmehr immer der Möglichkeit bewusst gewesen, dass ein allmählicher Uebergang des einen Mittels in das andere bei einem passend gewählten Uebergangsgesetze eine hinreichende Uebereinstimmung vom Haupteinfallswinkel und Polarisationswinkel auch bei gleichzeitig vorhandener Ellipticität bewirken kann. Die Priorität der Benutzung jener Hypothese gebührt also nicht mir, sondern Hrn. Voigt.

Zur Begründung seiner Einwände berechnet Hr. Voigt Intensität und Phasendifferenz des von einer sehr dünnen Schicht — der muthmasslichen Oberflächenschicht — reflectirten Lichtes nach Neumann in bekannter Weise. Die Rechnung zeigt, dass die Ellipticität nicht gleichzeitig mit dem Zusammenfallen von Haupteinfallswinkel und Polarisationswinkel zu verschwinden braucht, sondern eine Grösse erster Ordnung ist, wenn der Haupteinfallswinkel bis auf zweite Ordnung genau durch Brewster's Definition gegeben ist.

Gegen dieses Resultat, sowie gegen die betreffenden Formeln habe ich nichts einzuwenden, auch nicht gegen die der Rechnung zu Grunde gelegte, der Wirklichkeit durchaus entsprechende Hypothese, nach welcher die Oberflächenschicht als homogen betrachtet wird; desto mehr aber gegen den Schluss, den Hr. Voigt aus dem Resultate seiner Rechnung zieht. Derselbe lautet nämlich: „Diese Entwicklung (die eben angedeutete Rechnung) zeigt also die Möglich-

keit, dass eine merkliche Oberflächenschicht und daher eine merkliche elliptische Polarisation noch vorhanden ist, obwohl die Beobachtung die Uebereinstimmung von Haupteinfallswinkel und Polarisationswinkel ergibt, und hiermit ist meines Erachtens die Beweiskraft der Wernicke'schen Versuche hinfällig geworden.“

Meines Erachtens enthält diese Entwicklung nicht die Möglichkeit, sondern den Beweis, dass Hr. Voigt's Schluss unrichtig ist. Dies folgt streng aus den Zahlen für die Phasendifferenzen, welche ich in den Tabellen der letzten Arbeit mitgetheilt habe, in Verbindung mit Hr. Voigt's Formeln. Die letzteren zeigen nämlich, dass die Ellipticität — bei Abnahme der Dicke der Oberflächenschicht —, während der Haupteinfallswinkel dem Polarisationswinkel sich nähert, kleiner und in der Nähe des letzteren sehr klein wird. Den beobachteten Zahlen — für deren Genauigkeit ich einstehe — zufolge findet das Gegentheil statt: die Ellipticität ist nach Beseitigung der Schicht, wo der Haupteinfallswinkel dem Ang. tang. des Brechungsindex gleich gefunden wird, nicht nur nicht sehr klein, sondern recht bedeutend, sogar grösser als vorher. Nicht darauf kommt es an, ob die Ellipticität eine Grösse erster Ordnung ist, wenn der Unterschied zwischen Haupteinfallswinkel und Polarisationswinkel von zweiter ist; sondern auf die Beantwortung der Frage: Wie gross ist die Ellipticität, wenn der Unterschied beider Winkel eine oder zwei Minuten beträgt? Nach Hr. Voigt's Formeln ist sie so gering, dass sie für die Beobachtung verschwindet, nach Tab. V meiner Versuche beträchtlich gross.

Will man also aus jener Entwicklung einen Schluss ziehen, so kann es nur der sein, dass das Vorhandensein der durch Poliren erzeugten Oberflächenschicht die elliptische Polarisation nicht zu erklären vermag. — Weit entfernt also, diesen Satz abzuschwächen, zeigen Hr. Voigt's Formeln dasselbe, was ich auch ohne Ausführung von Rechnungen behauptet habe.

Nachdem Hr. Voigt den Schluss von der hinfälligen Beweiskraft gezogen, bemängelt er die Voraussetzung seiner Rechnung, dass die Oberflächenschicht constante

Dichte habe. Diese, von ihm selbst gemachte Annahme ist aber sehr zutreffend, um nicht zu sagen streng richtig. Alle Beobachtungen sprechen nämlich für, keine gegen die Homogenität der Schicht. Diese verhält sich sehr ähnlich einer dünnen, auf Glas niedergeschlagenen Metallschicht, welche durch Behandlung mit Gelatine oder einem ähnlichen Mittel entweder ganz heruntergeht oder vollständig haften bleibt. Beim Polirmittel zeigt dies die Messung, welche im ersteren Falle als Haupteinfallswinkel den Ang. tang. des Brechungsindex, im letzteren den grösseren, vor der Reinigung der Fläche beobachteten Werth liefert. Auch die Kraft, welche das Festhaften des Silbers oder Polirmittels bewirkt, ist meiner Ansicht nach in beiden Fällen dieselbe; sie ist weiter nichts als die auf Pulver vom höchsten Grade der Zertheilung ausgeübte, in nächster Nähe wirksame Attraction des Glases, welche auch die Ursache der Capillaritätsercheinungen ist.

Von der Ansicht, dass der hypothetische Rest des Polirmittels die Ursache der elliptischen Polarisation ist, scheint Hr. Voigt selbst nicht sehr überzeugt zu sein, indem er noch eine andere herbeizieht. Er denkt sich hierzu eine natürliche Oberflächenschicht, welche er dadurch definirt, „dass die ponderabeln Molecüle an der Oberfläche in anderer Anordnung sich im Gleichgewicht befinden als im Innern. Es sei klar, dass die Oberflächenmolecüle nur von einer Seite her, die inneren von allen Seiten angezogen werden.“ In der Sprache der Physik heisst dies: die festen Körper haben ebenso wie die flüssigen eine Oberflächenspannung. „Nimmt man an, dass diese bei den letzteren die Ellipticität bedingt, so muss sie es auch bei den ersteren.“

Gegen diese Hypothese spricht unter anderen der Umstand, dass die Oberflächenspannung von polirten Körpern, wie Quarz, Flusspath, Diamant etc. im Vergleich zu der der Flüssigkeiten sehr klein, ja so klein ist, dass ihr Vorhandensein überhaupt noch nachgewiesen werden müsste, bevor man ihr einen endlichen Werth beimessen möchte; die elliptische Polarisation dagegen für beide Gruppen von Körpern nicht wesentlich verschieden ist.

Endlich ist zu bemerken, dass Hr. Voigt in seinem Aufsatze eine Behauptung zu widerlegen sucht, welche ich nicht aufgestellt habe. Ich habe nirgends behauptet, dass das Zusammenfallen des Haupteinfallswinkels mit dem Ang. tang. des Brechungsindex ein Beweis ist, dass jede beliebig denkbare Oberflächenschicht beseitigt ist. Nur für die fremdartige, durch die Operation des Polirens hervorgebrachte ist der Satz erwiesen. Hierauf kam es zunächst vor allem an; denn dass Hr. Voigt's natürliche Oberflächenschicht, d. h. die Oberflächenspannung der polirten Körper, einen Einfluss auf irgend eine optische Erscheinung ausübt, ist nirgends nachgewiesen; ich glaube nicht, dass man diesem Einflusse für die Beobachtung einen anderen als den Werth Null beilegen darf.

Aus den vorstehenden Mittheilungen erhellt, dass ich mit den am Schlusse seines Aufsatzes aufgestellten Folgerungen Hr. Voigt's nicht völlig einverstanden sein kann. Ich erlaube mir daher, jenen die nachstehenden Folgerungen an die Seite zu setzen:

I. Hr. Voigt nimmt zur Erklärung der elliptischen Polarisation der durchsichtigen Körper zwei verschiedene Oberflächenschichten an, eine künstliche, vom Polirmittel herrührende, und eine natürliche, durch die Oberflächenspannung bedingte.

II. Durch meine Versuche ist festgestellt, dass die elliptische Polarisation der Körper nicht durch die künstliche Oberflächenschicht erklärt werden kann.

III. Der Versuch Hr. Voigt's, die nach Beseitigung des Polirmittels zurückbleibende Ellipticität durch einen zurückgebliebenen Rest des letzteren zu erklären, ist unhaltbar.

IV. Die Herleitung der Erscheinung aus der Oberflächenspannung ist im höchsten Maasse unwahrscheinlich.

Berlin, im Mai 1887.

XIX. *Objective Darstellung der wahren Gestalt einer schwingenden Saite; von J. Puluj.*

(Aus dem 95. Bde der Sitzungsber. d. k. Acad. d. Wiss. II. Abth. vom 10. Febr. 1887, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. VII Fig. 15–16.)

Schwingt eine Saite in mehreren, durch Knotenpunkte getrennten Abtheilungen, so finden sich bekanntlich die schwingenden Theilchen dies- und jenseits eines Knotenpunktes in entgegengesetzten Phasen ihrer Bewegung, sodass, wenn die Saitentheilchen in der einen Abtheilung aus der Gleichgewichtslage nach aufwärts sich bewegen, in der benachbarten Abtheilung die Bewegung nach abwärts erfolgt. Nach einer Viertelschwingung erreichen die Theilchen ihre grössten Elongationen von der Gleichgewichtslage und die Saite bildet eine gegen die Gleichgewichtslage symmetrische Wellenlinie, bestehend abwechselnd aus Wellenberg und Wellenthälern. Diese gekrümmte Gestalt der schwingenden Saite lässt sich mittelst einer von mir construirten phosphorescirenden Lampe¹⁾ objectiv darstellen. Die letztere ist eine Vacuumröhre, in welcher ein mit phosphorescirender Substanz angestrichener Glimmerschirm mittelst Inductionsstromes des Ruhmkorff'schen Apparates zum Leuchten gebracht wird. Die Lampe gibt ein scheinbar beständiges, in der Wirklichkeit ein intermittirendes Licht von mondscheinähnlicher Farbe, welches intensiv genug ist, um einen Schirm aus Seidenpapier mit durchgehendem Lichte für Projectionszwecke genügend zu erhellen. Die Intermittenz des Lichtes der Lampe erfolgt in demselben Rhythmus, wie die Schwingungen des Neef'schen Hammers des Inductionsapparates, und lässt sich durch Drehen der Contactschraube innerhalb gewisser Grenzen reguliren.

Zur Erzeugung der schwingenden Bewegung bediene ich

1) Die Lampe ist in den Wien. Ber. 85. p. 875. 1882 näher beschrieben, und wird von Hrn. F. O. R. Goetze in Leipzig, Härtelstrasse 6, ausgeführt.

mich eines 3,5 m langen weissen Seidenfadens und einer electrischen Stimmgabel, welche 114 Schwingungen in der Secunde macht. Das eine Ende des Fadens wird, wie beim Melde'schen Versuche, an eine Zinke der Stimmgabel befestigt, während das zweite Ende über eine fixe Rolle geschlungen und mit Gewichten entsprechend gespannt wird.

Schwingt die Stimmgabel, so entstehen bekanntlich durch Interferenz der von derselben ausgehenden und an der Rolle reflectirten Wellenzüge, welche gleiche Schwingungs-, aber entgegengesetzte Fortpflanzungsrichtung haben, stehende Wellen, bestehend aus mehreren Schwingungsbäuchen, deren Anzahl desto grösser ist, je rascher die Stimmgabel im Vergleich zur Saite schwingt, und somit unter sonst gleichen Umständen mit der Spannung der Saite variirt. Macht die Stimmgabel n -mal soviel Schwingungen als die Saite bei ihrer Spannung und Länge in der Secunde machen würde, so theilt sich die letztere in n Abtheilungen, von denen je zwei benachbarte sich in entgegengesetzter Richtung bewegen, jede aber ebenso rasch schwingt wie die Stimmgabel. Die Saite, welche als Ganzes den Schwingungen der Stimmgabel nicht folgen kann, theilt sich in mehrere Unterabtheilungen von solcher Länge, dass jede bei der herrschenden Spannung in der Saite ebenso schnell schwingt, wie die Stimmgabel. Die letztere Thatsache demonstrire ich in den Vorlesungen durch Nähern eines Cartonpapierstreifens oder eines kleinen Papierstreifens an einen Schwingungsbauch. Die rhythmischen Stösse der schwingenden Saite erzeugen einen auf grosse Entfernungen vernehmbaren Ton von derselben Höhe wie jener der Stimmgabel.

Würde nun die beschriebene Lampe jedesmal aufleuchten, so oft die Saitentheilchen in die in Fig. 15 dargestellte Lage ihrer grössten Elongationen von der Gleichgewichtslage ankommen, so müsste der Beobachter die wellenförmige Gestalt der Saite jedesmal an derselben Stelle erblicken. Wenn ausserdem die Lichtblitze so rasch aufeinander folgen würden, dass das Zeitintervall zwischen zwei Blitzen der Dauer des Lichteindruckes gleich wäre, so würde der Beobachter die wellenförmige Gestalt der Saite in scheinbar constanter Beleuchtung und stets an derselben Stelle sehen.

Es ergibt sich daher als Bedingung für das Gelingen des Experimentes, wie leicht einzusehen ist, dass die Schwingungen der Stimmgabel und die des Neef'schen Hammers isochron sein müssen.

Die wellenförmige Gestalt der Saite muss aber auch dann zum Vorschein kommen, wenn die Blitze erst nach jeder zweiten, dritten oder n . Schwingung der Saitentheilchen, beziehungsweise der Stimmgabel erfolgen.

So würde beispielsweise bei Anwendung der Stimmgabel mit 114 Schwingungen die Wellenlinie auch dann zu sehen sein, wenn der Neef'sche Hammer 19 oder 38 Schwingungen per Secunde machen würde. Im ersten Falle würden die Lichtblitze nach jeder sechsten, im zweiten Falle nach jeder dritten Schwingung der Stimmgabel erfolgen.

Differirt die Schwingungszahl des Neef'schen Hammers ein wenig von jener der Stimmgabel, was jederzeit durch Reguliren der Schraube bewerkstelligt werden kann, so beobachtet man ein langsames Hin- und Herschwingen der wellenförmigen Gestalt der Saite um die Gleichgewichtslage, wobei jede Schwingung der Saite von einer Schwebung des Tones begleitet ist. Die Theilchen zu beiden Seiten der Knotenpunkte bewegen sich dabei stets nach entgegengesetzter Richtung.

Die Anordnung des Versuches ist schematisch in Fig. 16 angedeutet. AB ist die schwingende Saite mit der electrischen Stimmgabel, L die phosphorescirende Lampe, welche vom Ruhmkorff'schen Apparate R in Thätigkeit gesetzt wird und SS ein Schirm aus Seidenpapier.

**XX. Erwiderung auf die „Bemerkungen“ etc.
des Hrn. Franz Koláček;
von Robert von Helmholtz.**

In Band 31. p. 527 veröffentlicht Hr. F. Koláček einige Einwände gegen meinen Aufsatz¹⁾ über die Berechnung von Gefrierpunktsänderungen aus der Dampfspannung des Eises.

1) Zunächst muss ich mein aufrichtiges Bedauern erklären, durch einen unglücklichen Zufall die Arbeit²⁾ des Hrn. F. Koláček über die Dampfspannung des Eises, welche gerade während der Niederschrift der meinigen³⁾ erschien (ich war damals im Ausland), übersehen zu haben. Hätte ich sie gekannt, so würde ich natürlich die in Abschnitt III meiner Arbeit enthaltene Berechnung der Spannungscurve des Eisdampfes unterlassen haben, da Hr. Koláček's Methode nicht nur früher sondern auch besser ist.

Da nichtsdestoweniger die von den beiderseitigen Formeln gelieferten Werthe von $\log p_e/p_w$ (p_e und p_w Spannungen des Eis- und des Wasserdampfes) fast identisch sind, so sind deshalb die von mir gemachten Anwendungen nicht hinfällig.

2) Was nun Hr. Koláček's Priorität in dem Gefrierpunktsgesetz der Salzlösungen⁴⁾ betrifft, so glaubte ich sie deutlich genug betont zu haben, wenn ich⁵⁾ sagte: „Dieses Gesetz ist, wie ich nachträglich sehe, schon von Koláček vermuthet und in Wied. Ann. 15. p. 38 ausgesprochen.“ Hierin sollte der von Hr. Koláček herausgelesene Sinn, dass er es „nur vermuthungsweise ausgesprochen“ habe, nicht liegen, und liegt auch, genau betrachtet, nicht darin. Warum ich es trotz Hr. Koláček's Priorität für nicht überflüssig hielt und noch jetzt halte, dass noch einmal eine

1) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 30. p. 401. 1887.

2) Koláček, Wied. Ann. 29. p. 349. October 1886.

3) Der erste Theil meiner Arbeit erschien übrigens auszugsweise ebenfalls im October 1886 in Naturw. Rundsch. 1. p. 391.

4) Koláček, Wied. Ann. 15. p. 38. 1882.

5) R. v. Helmholtz, l. c. p. 421.

Prüfung des Gesetzes vorzunehmen war, ist a. a. O. auseinandergesetzt, ohne dass ich damit im geringsten das Verdienst der früheren Arbeit herabsetzen wollte.

3) Drittens wendet sich Hr. Koláček sachlich gegen die Methode, durch welche ich jene Prüfung ausführte. Da die relativen Spannkraftserniedrigungen für Temperaturen unter 0° nicht bekannt sind, so habe ich sie aus den Werthen für 50° und 100° geradlinig extrapoliert, aber ausdrücklich hinzugefügt, dass dies nur „mangels besserer Kenntniss“ geschähe, weil nämlich „die Verdünnungswärmen (aus denen man die fehlenden Daten ableiten kann) nur selten in einer für die Rechnung genügenden Weise bestimmt sind“. Am Schluss sage ich ferner, dass man vorläufig sogar besser verfare, nicht zu extrapoliren, sondern einfach wie bisher Mittelzahlen zu benutzen. Ich glaube, dass diese von mir selbst geübte Kritik hinreichte. Die Methode war ein Versuch, der vollständig seine theoretische Berechtigung hatte. Dass er Abweichungen von der Erfahrung gegeben hat, lässt ihn meiner Ansicht nach an Interesse eher gewinnen als verlieren.

Hr. Koláček setzt nun an die Stelle dieses Versuches einen anderen, der allerdings complicirter ist. Derselbe liefert praktisch besser mit den Experimenten übereinstimmende Zahlen. Es sei mir aber gestattet, in Kürze anzugeben, durch welche Schlüsse dieses Resultat erreicht wird.

Hr. Koláček leitet zunächst die allgemeine Gleichung für die Dampfspannung der Salzlösungen ab, nämlich (siehe seine Bezeichnungen):

$$(1) \quad \left| \log \frac{p_w}{p} \right|_T = \left| \log \frac{p_w}{p} \right|_{T_1} + \frac{s}{RA} \int_{T_1}^T V \frac{dT}{T^2},$$

welche, beiläufig bemerkt, ganz direct durch einfache Integration des schon 1858 von G. Kirchhoff entwickelten Ausdrucks für die Verdünnungswärme W folgt:

$$W = ART^2 \frac{d}{dT} \log \frac{p}{p_w},$$

wenn man mit Hrn. Koláček $V = W/s$ definirt.

Aus (1) ergibt sich durch Einsetzen der Koláček'schen Eiscurvenformel diejenige Gleichung, welche die Gefrierpunktserniedrigung als Function der Spannkraftserniedrigung bei beliebiger Temperatur und der Verdünnungswärme darstellt:

$$(2) \quad 0,0965 \, t(1 + t \cdot 0,000 \, 531) = \log \frac{p_w}{p} \bigg|_{T_1} + \frac{a}{R A} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} V.$$

Da aber, wie gesagt, die Verdünnungswärmen nicht in genügender Weise vorliegen, so muss auch Hr. Koláček eine Näherungsmethode anwenden.

Er stellt sich also folgendes Problem:

Es ist diejenige Temperatur T_1 zu suchen, bei welcher die Vernachlässigung des letzten Terms der Gleichung (2) (der V enthält) den kleinsten procentischen Fehler bedingt.

Bezeichnen wir der Kürze wegen $\log p_w/p$ mit μ , so lautet diese Aufgabe mit anderen Worten:

Auf der Curve, welche den Verlauf von μ mit der Temperatur darstellt, ist in höheren Temperaturen diejenige Stelle zu suchen, deren Ordinate der unbekannten Ordinate des Gefrierpunktes μ_0 am nächsten kommt.

Hierauf lautet die Antwort:

Wenn μ in höheren Temperaturen stets grösser bleibt als μ_0 , so wähle man das kleinste Minimum der μ -Curve! Wenn aber μ in höheren Temperaturen stets kleiner bleibt als μ_0 , so wähle man das grösste Maximum der Curve!

Diese Regeln sind wohl selbstverständlich zu nennen. Hr. Koláček bestätigt sie auch durch Rechnung. Nur setzt er im zweiten Fall, wie es scheint aus Versehen, „kleinstes“ für „grösstes“ Maximum¹⁾, welcher Irrthum auch in seine

1) Der „procentische Fehler“ ist nämlich nach Hrn. Koláček's Bezeichnungen $= y/(t - y) = (t - x)/x$. Das Quadrat dieses Ausdrucks muss ein kleinstes Minimum werden, was (unter der Voraussetzung $> x > 0$) dann eintritt, wenn x ein grösstes, nicht aber ein kleinstes Maximum ist.

Zahlen eingeht und manche derselben weniger richtig herauskommen lässt, als sie hätten sein können.

Einer zuverlässigen Anwendung dieser Regeln steht nun erstens der Umstand entgegen, dass man wegen Unkenntniss der Grösse μ_0 empirisch nie sicher entscheiden kann, welche der beiden Voraussetzungen und ob überhaupt eine erfüllt ist. Schneidet aber die μ -Curve die Ordinate μ_0 , so hätte man theoretisch offenbar, um das Fehlerquadrat zu einem kleinsten, nämlich $= 0$, zu machen, die Temperatur T_1 des Schnittpunktes, nicht aber die eines Maximums oder Minimums von μ zu wählen. Praktisch ist das nicht ausführbar, und enthält schon aus diesem Grunde der Auswählungsmodus Hrn. Koláček's eine grosse Unsicherheit.

Zweitens aber erscheint es mir so gut wie gewiss, dass der allergrösste Theil der in den Tammann'schen Tabellen sich findenden Maxima und Minima Beobachtungsfehler sind. Dafür spricht nicht nur das häufige Hin- und Herspringen der μ -Zahlen innerhalb enger Temperaturgrenzen; es spricht dafür ganz besonders die Theorie der Verdünnungswärmen im Verein mit sämtlichen einschlägigen Beobachtungen J. Thomsen's. Dieselben ergeben nämlich, wie theilweise schon am Schluss meines Aufsatzes auseinandergesetzt, das folgende:

Abnehmende μ nehmen mit steigender Temperatur immer schneller ab, erreichen also vorläufig kein Maximum.

Zunehmende μ nehmen immer langsamer zu, erreichen also zunächst ein Maximum, aber kein Minimum.

Es scheint sehr unwahrscheinlich, dass zwischen 0° und 100° schon sehr wesentliche Abweichungen von den so charakterisirten Curven vorkommen. Dann aber wäre die Anwendung der Koláček'schen Methode schon deshalb anfechtbar, weil diejenigen Maxima und Minima, auf welchen sie basirt ist, gar nicht existiren.

Dieses sind zugleich die Gründe, warum ich trotz dieser Maxima und Minima meine Extrapolation anwenden zu dürfen geglaubt habe. Andere Einwände dagegen habe ich bereits selbst a. a. O. erhoben.

Sichere Aussicht, das μ für den Gefrierpunkt der Lö-

sungen richtig zu berechnen, gewähren eben nur Methoden, die die Verdünnungswärmen und ihre Aenderungen nicht vernachlässigen, wie eine solche von Hrn. Koláček am Schlusse gegeben wird. Auf diese bezieht sich das vorige natürlich nicht.

Berlin, 15. Juni 1887.

**XXI. Die Verdampfungsgeschwindigkeit als
Maass für den Dampfdruck;
von W. Müller-Erbach.**

In einer Abhandlung von Hrn. C. R. Schulze¹⁾ über den Gehalt einiger Salze an Krystallwasser, welche fast ausschliesslich meine Bestimmung des Dampfdrucks und die daraus abgeleiteten Folgerungen behandelt, wird von der bei der Dissociation der Salze von mir angewandten Methode der Druckmessung behauptet, dass sie von den jeweiligen Umständen abhängige unsichere Resultate liefere, die zur Bestimmung der Dampfspannung ungeeignet seien, und dass sie in keiner Weise an die Stelle der barometrische Methode gesetzt werden könne.

Die Behauptung wird auf mehrere Reihen von Versuchen gestützt, die nach meiner Methode blos mit schwefelsaurem Zink ausgeführt sind. Unter der grösseren Zahl der von mir untersuchten Salze hatte ich gerade für Zinksulfat, wie für Mangansulfat besonders hervorgehoben, dass beide dadurch abweichen, dass die Abnahme des Dampfdrucks nicht wie gewöhnlich an der Grenze zweier Wassermolecüle erfolgt, sondern innerhalb des zweiten Wassermolecüls, und zwar je nach der Art des Salzes bald früher bald später, ausnahmslos jedoch innerhalb desselben Molecüls. Zur Prüfung meiner Methode wäre es jedenfalls zweckmässiger gewesen, eins der

1) C. R. Schulze, Wied. Ann. 31. p. 204. 1887.

vielen von mir bezeichneten Beispiele zu wählen, bei welchen die von mir behauptete Erscheinung am deutlichsten hervortritt, statt dessen ist jedoch ein nach meinen eigenen Angaben möglichst ungünstiger Fall herausgegriffen. Dadurch ist zwar die Verständigung erschwert, aber nicht ausgeschlossen, denn auch das am wenigsten geeignete Beispiel entscheidet im Sinne meiner Auffassung. Zunächst beweisen die eigenen Versuche von Hrn. Schulze die Zuverlässigkeit meiner Bestimmungsart. Ich hatte bei den ersten Mittheilungen über die bezüglichlichen Dissociationsversuche gleich darauf hingewiesen¹⁾, dass eine mechanische Verletzung der Krystalle unter Umständen die Dissociation verändern kann, und deshalb habe ich nachher gewöhnlich nur pulverisirte Krystalle verwandt, die ich dann wohl nach der Grösse der unversehrten Stücke als grosse oder kleine Krystalle bezeichnet habe. Für phosphorsaures Natron²⁾ hob ich noch besonders hervor, dass bei diesem Salze abweichend von anderen auch die Zerlegung grösserer Stücke sehr bald den gewöhnlichen Dampfdruck des Pulvers erkennen lässt. Pulverisirtes Zinksulfat, welches von mir ausschliesslich angewandt ist, ergab nun bei verschiedenem Gewichte des Salzes und verschiedener Grösse der Glasröhren nach Hrn. Schulze die folgenden Werthe:

Gewicht des Salzes	Durchmesser der Röhren	Relativer Dampfdruck (Mittel)	Temperatur	Dauer der Beobachtung
0,6791 g	5 mm	0,271	4,59°	17 Tage
		0,286	3,45	15 "
		0,255	4,06	33 "
		0,254	8,41	45 "
		0,295	14,05	28 "
4,8663 "	10 "	0,263	4,59	17 "
		0,257	3,45	15 "
		0,267	4,06	33 "
		0,294	8,41	45 "
		0,302	14,82	67 "
9,8298 "	15 "	0,274	4,59	17 "
		0,277	3,45	15 "
		0,276	4,06	33 "
		0,287	8,41	45 "
		0,305	14,82	67 "

1) W. Müller-Erbach, Chem. Ber. 17. p. 1420. 1884.

2) Müller-Erbach, Wied. Ann. 23. p. 616. 1884.

Die Resultate sind, wie ich behauptet habe, unabhängig von der Menge der angewandten Substanz und in gewissen Grenzen von den Dimensionen der Versuchsröhren. Bei der Verwendung der geringsten Menge von 0,6791 g zeigt sich nach 32 Tagen eine kleine Abnahme im Dampfdruck, die vielleicht auf den durchschnittlich grösseren Abstand der später zerlegten Partikel zurückzuführen ist und als Regel nicht angesehen werden kann, da sie in den beiden anderen Versuchsreihen nicht vorkommt. Mit steigender Temperatur wachsen die Werthe der relativen Spannung, was zwar Hr. Schulze nicht annimmt, aber doch und gerade nach der barometrischen Methode durch zahlreiche Versuche von Lescoeur und von Frowein bestätigt ist. Nach Frowein¹⁾ betragen beispielsweise für Chlorstrontium die relativen Dampfspannungen 26,4 bei 14,8° und 0,290 bei 20,3°, zeigen also eine ähnliche Zunahme, wie die vorstehenden Werthe. Ich selbst bin erst im Laufe meiner Untersuchung auf das Wachsen der relativen Dampfspannung geführt und habe gelegentlich darauf hingewiesen, dass sie in weiteren Temperaturgrenzen constant sind als aus den Versuchen von Debray hervorgeht, die Zunahme an sich halte ich für unzweifelhaft.

In einer früheren Arbeit hatte ich für 16 $\frac{1}{2}$ ° als relative Spannung des Zinkvitriols bei fast gleicher Versuchsanordnung den Werth 0,35 angegeben, es zeigt sich also bei einem wegen seiner Ungleichheiten schwer zu bestimmenden Salze zwischen zwei von verschiedenen Beobachtern ausgeführten Messungen nach meiner Methode eine geringere Abweichung, als sie nach der barometrischen Messung beispielsweise für den Kupfervitriol gefunden sind, selbst wenn man unter den Beobachtungen nur die sich am nächsten stehenden von Lescoeur und Frowein berücksichtigt.

Hr. Schulze hat dann mit nicht pulverisirten, aber zerbrochenen Krystallen weitere Beobachtungen angestellt, die unter sich ähnlich übereinstimmende, aber von den ange-

1) Frowein, Zeitschr. phys. Chem. 1. p. 12. 1887.

fürten Reihen in einem gewissen Grade abweichende Werthe ergeben, und schliesst daraus auf die Unzuverlässigkeit meiner Messungsmethode. Diese Abweichungen haben aber doch mit der Methode gar nichts zu thun, sie werden durch den Unterschied im Dampfdruck verursacht, welcher von dem sich zerlegenden Salze ausgeht; es ist dabei die Verschiedenheit der Substanz mit der Verschiedenheit der Methode verwechselt. Jedenfalls ist durch nichts bewiesen, dass kein Druckunterschied dabei vorkommt, und was sollte es sonst sein? Dass innerhalb gewisser Grenzen Unterschiede bei verschiedenen Krystallen vorkommen, habe ich selbst wiederholt und speciell noch für Zinksulfat mitgetheilt. Bei derselben Substanz erwiesen sich aber, von allem abgesehen, auch nach den Versuchen von Hrn. Schulze in allen Fällen die Resultate constant, und damit ist die Brauchbarkeit meiner Methode erwiesen. Die thatsächlich vorkommenden Druckunterschiede infolge der Zerlegung auch chemisch gleichartig verbundener Gruppen kommen eben bei meiner Methode der Reihe nach zum Vorschein, während sie die barometrischen Messungen bekanntlich zu ganz verschiedenen Ergebnissen führen und unmöglich machen können. Die Beobachtungen nach der Geschwindigkeit der Verdampfung sind zeitraubend, aber sie geben einen so genauen Einblick in die Natur der Verbindungen, wie er durch barometrische Messungen nicht annähernd zu erreichen ist. Das bloße Auffinden der Stellen von wechselnder Dampfspannung ist nach der Verdunstungsmethode meistens sehr bequem.

Betreffs der Folgerungen aus meinen Beobachtungen ist zu beachten, dass für den Hinweis auf die Constitution einer Verbindung nur die discontinuirlichen Abnahmen im Dampfdruck von Belang sind und nicht die absolute Grösse desselben. Um jedoch das Verhältniss jener Grösse für verschiedene Salze thunlichst genau zu finden, wende ich dieselben möglichst gleichartig als Pulver an, und bin der Meinung, dass sie dann gewöhnlich den der chemischen Verbindung eigenthümlichen Dampfdruck jedenfalls annähernd beobachten lassen, weil sie ihn während der vollständigen physikalischen

Umwandlung beim Schmelzen unverändert beibehalten, wie durch meine und durch barometrische Messungen für mehrere Salze nachgewiesen ist. Die von mir behaupteten sprunghaften Abnahmen der Dampfspannung werden von Hrn. Schulze angezweifelt, während sie doch an den von mir bezeichneten Stellen beim Kupfervitriol und beim phosphorsauren Natron von Lescoeur und von Debray auch durch barometrische Messung festgestellt sind. Er muss diese Bestimmungen also ebenfalls verwerfen.

Da beim Zinksulfat der Dampfdruck sich beim Verdunsten des zweiten Wassermoleculs stark verändert, so wurde ich auf eine Aenderung der Constitution an jener Stelle hingewiesen und stellte deshalb einen Versuch an mit der aus Wasserdampf und dem entwässerten Salze erhaltenen Verbindung, das gewöhnlich von mir angewandte Mittel, um Veränderungen in der chemischen Anziehung zu erkennen. Ich fand jetzt genau an jener Grenze die Abnahme des Dampfdrucks und damit die frühere Meinung bestätigt. Hr. Schulze hat diesen besonders wichtigen Versuch nicht wiederholt, er unterscheidet nur das letzte Wassermolecul und erklärt den ihm wie mir früher nach der Dissociation gebliebenen Rest des zweiten Wassermoleculs durch die völlig unbewiesene Annahme, dass in diesem Stadium der Entwässerung das Zinksulfat plötzlich durch seine vorher nicht bemerkte hygroskopische Eigenschaft das Wasser nicht entweichen lässt. In einem der von mir untersuchten Fälle wären dabei 9 Proc. vom Gewichte des Salzes an Wasser zurückgehalten, also bedeutend mehr, als die durch ihre starke Absorption bekannte Thonerde in ganz trockener Luft behält. Weshalb salpetersaurer Kalk oder Strontian, Manganchlorür, Bariumhydroxyd u. s. w. unter gleichem Umständen nicht hygroskopisch wirken, wird ausserdem nicht erklärt. Die Auffassung von Hrn. Schulze über den Dissociationsvorgang und die Folgerungen daraus ist demnach ebenso unhaltbar, wie der Angriff auf meine Methode. Dass ich vorsichtigerweise aus einigen Gliedern einer einzelnen von mir mitgetheilten Versuchsreihe mit einer bestimmten Art der Krystalle vom Zinkvitriol eine weitere Scheidung der Wassermolecüle

nicht gefolgert habe, wird von Hrn. Schulze andererseits als unberechtigt hingestellt, obgleich seine eigenen Beobachtungen die Zweckmässigkeit meiner Vorsicht bestätigen. Ich nehme erst dann einen Unterschied in der Constitution als erwiesen an, wenn bedeutende Druckänderungen an derselben Stelle sich regelmässig wiederholen, und musste mich bei der wahrgenommenen und mitgetheilten Verschiedenheit im Verhalten des Zinksulfates von verschiedener Darstellung mit den allen gemeinsamen Eigenschaften begnügen.

Weshalb ich nach Hrn. Schulze bei dem von mir gefundenen Magnesiumsalz $\text{MgSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ neben der Angabe über die vor mir beobachteten Verbindungen von gleicher Zusammensetzung noch die einer Verschiedenheit zweier Modificationen hätte machen sollen, ist mir nicht verständlich, da es doch nur darauf ankam, die anderweitig beobachtete Existenz des gefundenen Complexes hervorzuheben.

Der von Hrn. Schulze für seine Beobachtungen benutzte Raum war seiner gleichmässigen Temperatur wegen sehr geeignet, und ebenso halte ich die beschriebene Anordnung der Versuche im allgemeinen für eine zweckmässige, nur wird infolge des Abschliessens des Trockenraumes durch eine Glocke beim Abheben derselben während des Einbringens der Röhren in den Versuchsraum zu viel feuchte Luft eingelassen, die das Austreten von Wasserdampf aus dem Salze einige Zeit hindert. Ausserdem ist mir aufgefallen, dass in den Vergleichsröhren das Wasser nicht immer in thunlichst gleichem Abstände von der Oeffnung gehalten ist, ein Fallen um einige Millimeter bedingt nach der angegebenen Länge der Röhren einen Versuchsfehler von ebensoviel Procenten. Infolge dieses von Hrn. Schulze selbst erwähnten Mangels sind die verdampften Wassermengen wiederholt den durch die Temperatur bedingten Spannungen nur unvollkommen proportional, ohne dass auch grössere Barometerschwankungen die Abweichungen erklären könnten. In den letzten unverhältnissmässig grossen Zahlen für die Verdunstung auf p. 213 der genannten Abhandlung liegt ausserdem jedenfalls irgend ein Versehen vor. Ich habe an meinen Vergleichsröhren mit ziemlich weiten Kugeln eine Marke angebracht.

der die Wasseroberfläche immer ganz nahe bleiben muss. So hält sich die Wasserverdunstung dem Dampfdruck proportional, und ich konnte mit solchen Röhren die mittlere Zimmertemperatur nach Zehntelgraden ebenso genau bestimmen, wie es durch sechsmalige Thermometerablesung an einem Tage möglich war. Für Wärmeschwankungen von 11 bis 16° habe ich es wiederholt erprobt und setze für weitere Temperaturgrenzen die Beobachtungen noch fort, es wird sich nur fragen, ob die Zunahme der Diffusionsconstante mit der Erhöhung der Temperatur nicht eine Aenderung in der Genauigkeit veranlasst.

Bei den Versuchen mit Salzlösungen kommt es vor, wie ich bei dieser Gelegenheit hinzusetzen will, dass beim ruhigen Stehen des Gefässes die oberste Schicht der Lösung durch Verdunstung salzhaltiger wird als die unteren. Der Dampfdruck nimmt dadurch entsprechend ab, und man erhält für den einen Versuch einen zu kleinen Spannungswerth, der jedoch durch grössere der folgenden wieder ausgeglichen wird. Der durchschnittliche Verlauf der Verdunstung ist deshalb ein normaler und stimmt mit der barometrisch gemessenen überein, doch konnten wenigstens bei der Lösung des Chlormagnesiums auch schon die ersten Abweichungen durch geringe Bewegungen des Gefässes oder schwache vorübergehende Erwärmung vermieden werden. Setzen sich aus gesättigten Lösungen Krystalle über der Flüssigkeit an die Wand der Röhren ab, so muss der Versuch als unbrauchbar abgebrochen werden, weil die Wasserverdunstung zu stark wird. Ebenso ist jede Glasröhre als unbrauchbar zu verwerfen, bei welcher das destillierte Wasser die Wände andauernd höher als gewöhnlich benetzt, ein Fall, der mir schon zweimal vorgekommen ist.

**XXII. Zur Höhe der Wolken;
von W. Kohlrausch.**

In der Nacht vom 15. auf den 16. Juni d. J. um 12 $\frac{1}{2}$ Uhr bemerkte ich ¹⁾ etwas rechts unter dem Polarstern bei völlig klarem Himmel einen weissen leuchtenden schmalen Streifen tief am Horizont. Die Erscheinung war so hell in der mondlosen Nacht, dass sie deutlich Schatten warf. Vom Dachboden des Hauses, das nach Norden ganz frei liegt, erkannte ich durch das Opernglas blendend hell beschienenenes, feines, unregelmässig vertheiltes Streifengewölk. Der Horizont selbst war dunkel, und zwischen ihm und dem hellen Gewölk lag ein lebhaft rother Streif. Ich merkte mir die anfängliche Lage, Höhe und Breite der Erscheinung genau nach einigen Merkmalen an entfernten Gebäuden und verfolgte dieselben noch bis etwa 2 Uhr. Die Helligkeit nahm langsam zu, und das offenbar von der Sonne beleuchtete Gewölk schien sich nach oben und nach Osten auszubreiten. Am anderen Morgen konnte ich feststellen, dass die grösste Helligkeit um 12^h 30^m etwa 3° über dem Horizont beobachtet war, und die horizontal gemessene Breite der Erscheinung zu Anfang etwa 8 bis 10° betragen hatte.

Die Rechnung, welche im vorliegenden Falle ziemlich sichere Resultate liefern muss, ergibt, dass das beobachtete Gewölk, um am 15. auf 16. Juni 12^h 30^m nachts 3° über dem Horizont von Hannover aus im Sonnenlichte gesehen zu werden, mindestens 60 km von der Erdoberfläche entfernt sein musste und seinen Standort etwa über Götaborg in Schweden hatte.

In den letzten Jahren konnte man häufig um die gleiche Jahreszeit noch zwischen 10 und 11 Uhr nachts ähnliche Erscheinungen ziemlich hoch am Himmel wahrnehmen, und es ist mehrfach die Frage aufgeworfen worden, um was es sich hier handele. Man hat vielfach an fein vertheilte staubartige Materie gedacht, vielleicht kosmischen Ursprungs,

1) Die Erscheinung ist, wie aus Zeitungen hervorgeht, auch anderweitig gesehen worden.

vielleicht herrührend von den grossen vulkanischen Ausbrüchen der letzten Jahre. Dem Aussehen nach unterscheidet sich aber die Erscheinung nach keiner Richtung von gewöhnlichem, hochschwebendem Streifengewölk. Die deutlichen Windstreifen verschiedener Richtung, welche fast immer und am 15. auf 16. Juni sehr scharf ausgeprägt zu sehen waren, weisen zweifellos darauf hin, dass es sich einfach um Nebel- oder um Eisgebilde handelt, welche nicht lange zuvor an der Grenze zweier Luftströmungen verschiedener Richtung gebildet sind.

Dass die Nachtbeleuchtung hoher Wolken immer nur etwa von Ende Mai bis Ende Juli beobachtet worden ist, erklärt sich wohl, ohne die gelegentlich gemachte Annahme periodischer Wanderung der Erscheinung, am einfachsten daraus, dass in den anderen Monaten die Sonne nachts für unsere Breiten zu tief steht.

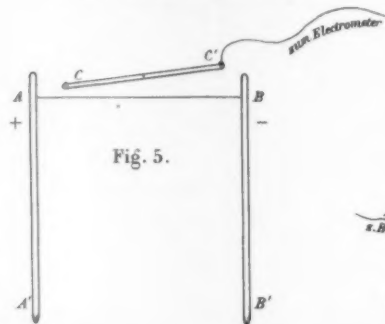
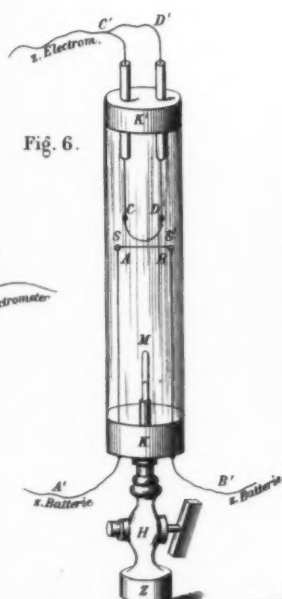
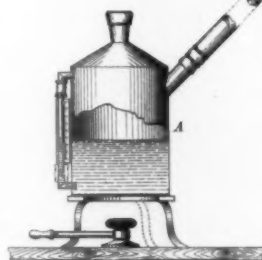
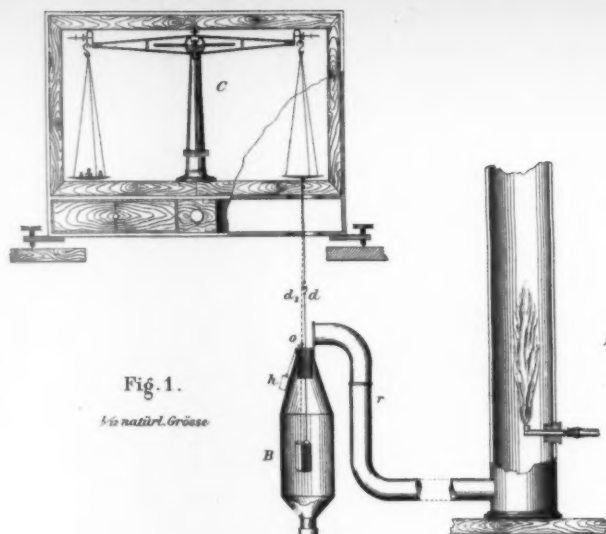
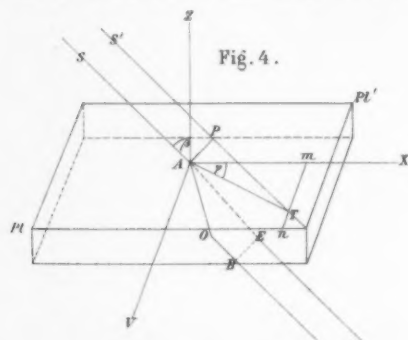
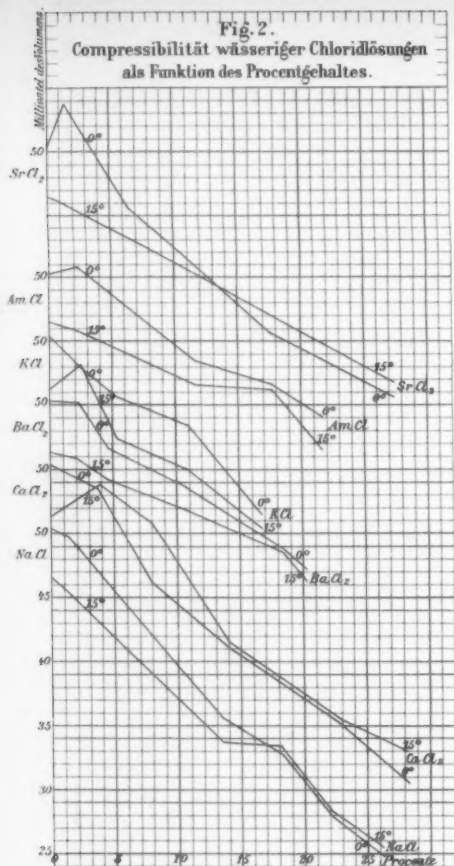
Es ist ja möglich, dass die besprochenen Wolken, die man erst seit einigen Jahren bemerkt hat, den erwähnten vulkanischen Ausbrüchen entstammen, welche wahrscheinlich auch die prachtvollen Himmelsfärbungen des Jahres 1884 verursachten. Aber dass es Wassergebilde sind, welche je nach Strömung und Temperatur der höchsten Luftschichten sich condensiren und wieder vergast werden, und nicht staubartige Materie, welche seit Jahren suspendirt, jedenfalls schon in der ganzen Atmosphäre vertheilt sein müsste, und daher niemals die für Neugebilde so charakteristischen Windstreifen bilden könnte, scheint mir ausser Frage zu sein.

Hannover, 20. Juni 1887.

Berichtigungen.

In den Tabellen p. 781 und 782 ist nach *L* überall 0,0000 statt 0,000, p. 781 *Z*. 11 v. o. 0,000 034 0 statt 0,000 034 35 zu setzen und *Z*. 13 u. 14 v. u. 0,000 010 83 und 0,000 009 76 mit einander zu vertauschen.

Bd. XXXI. (du Bois.) Die auf p. 945, 949, 951 und 952 vorkommenden *x* sind durch *z* zu ersetzen.



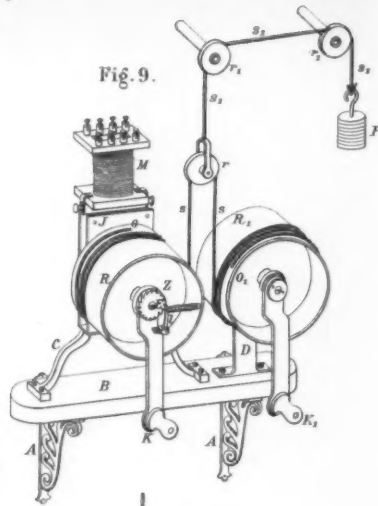
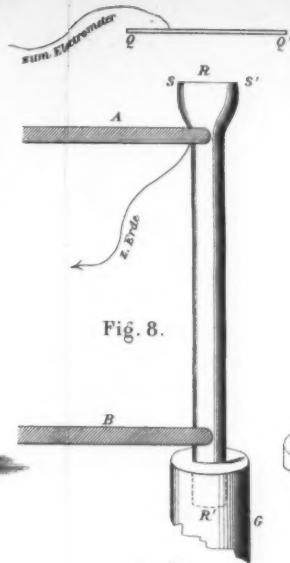
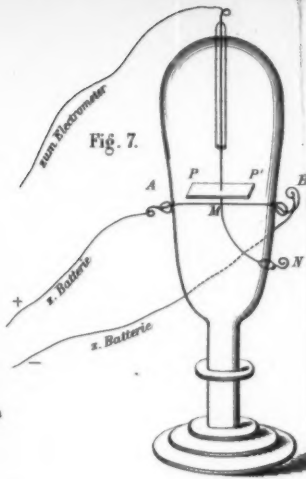
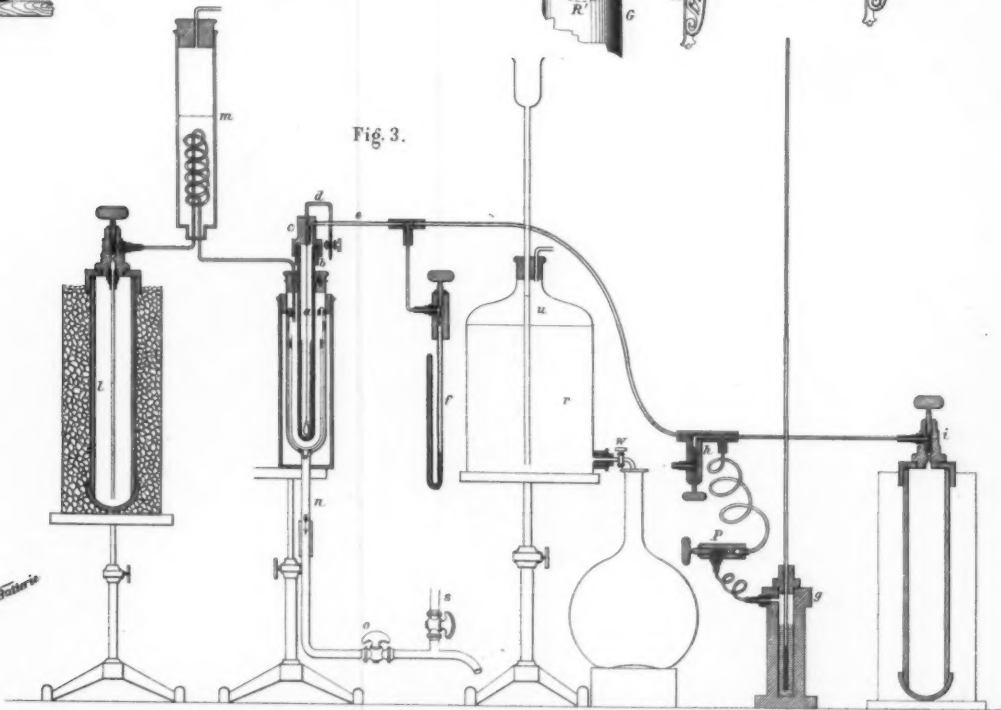


Fig. 3.



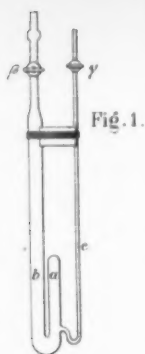


Fig. 1.

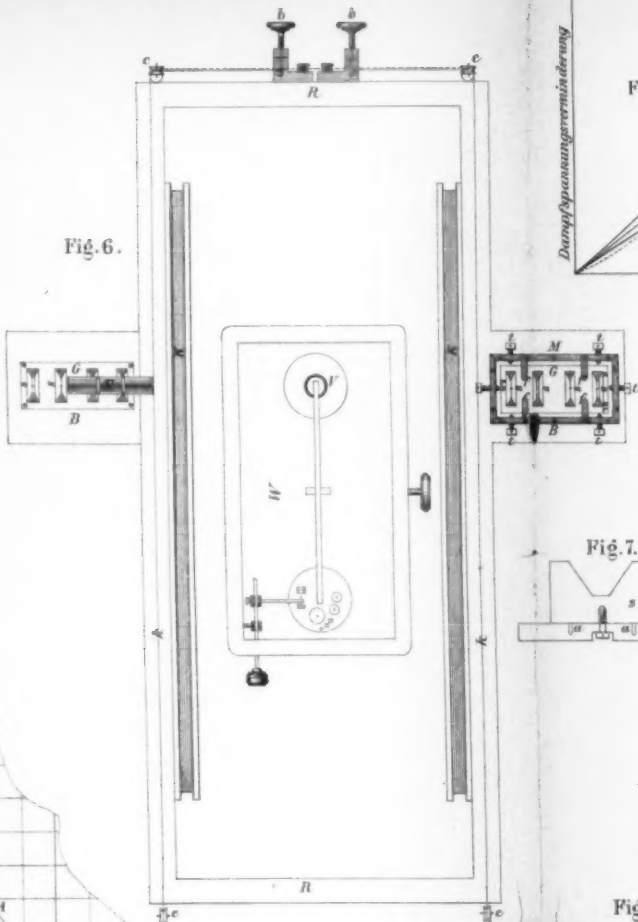


Fig. 6.

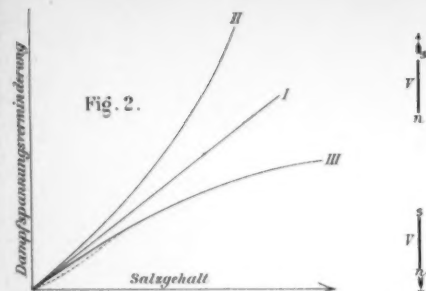


Fig. 2.

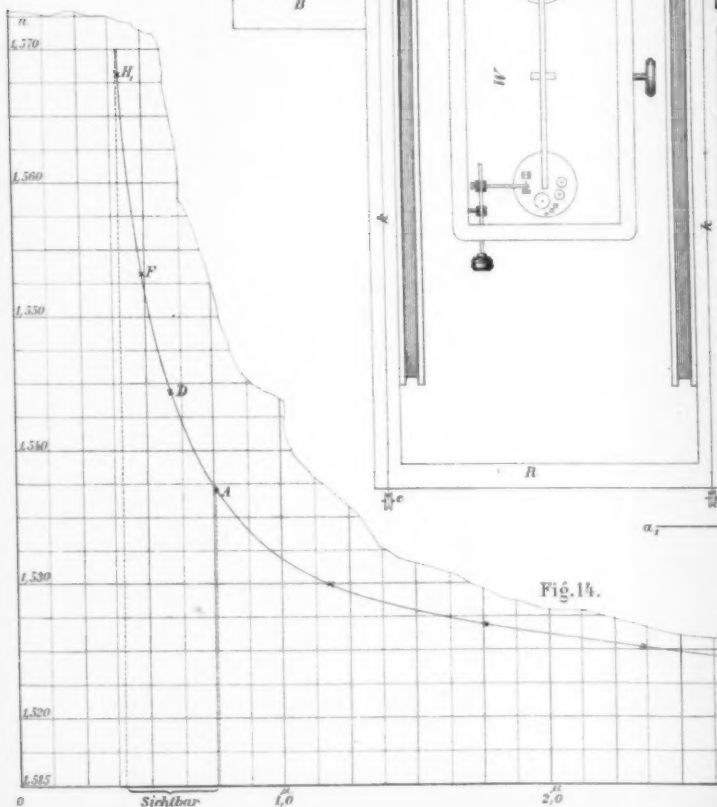


Fig. 14.

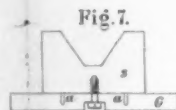


Fig. 7.

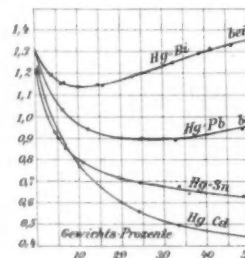
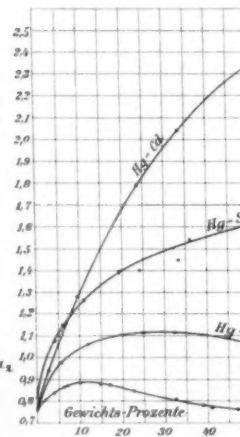


Fig. 10.



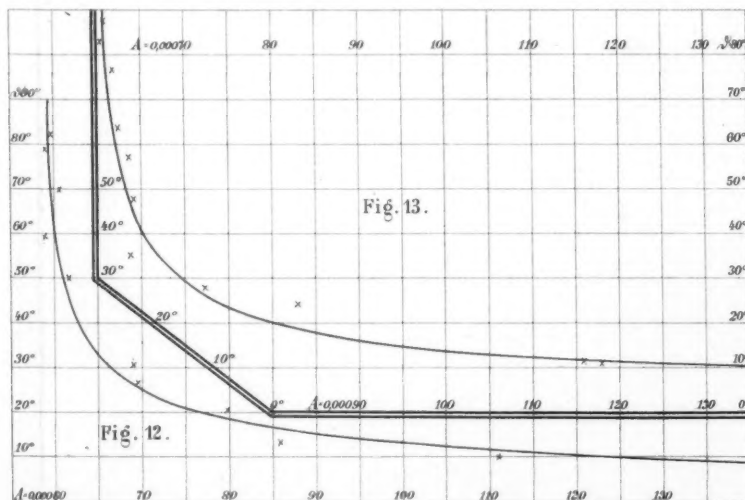
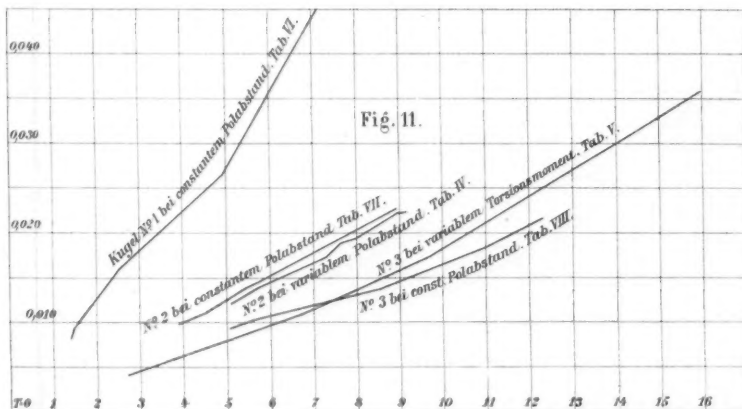
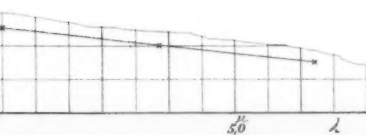
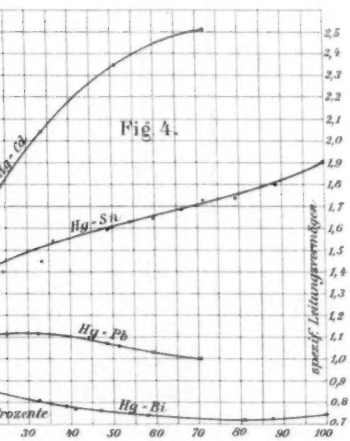
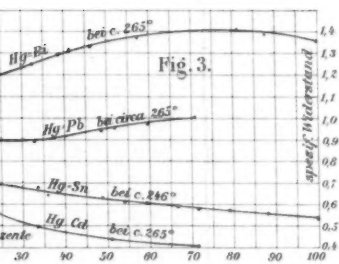
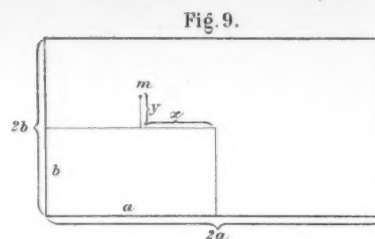
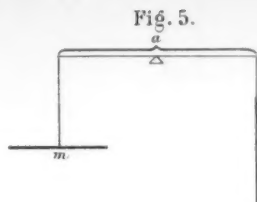
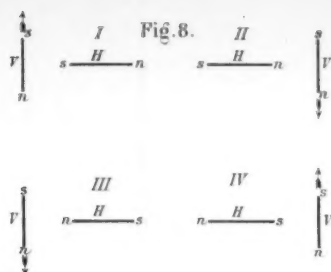


Fig. 12.

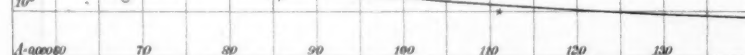


Fig. 1.

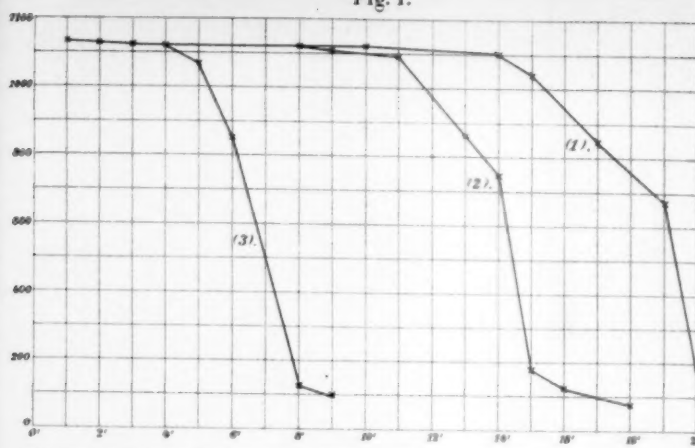


Fig. 3.

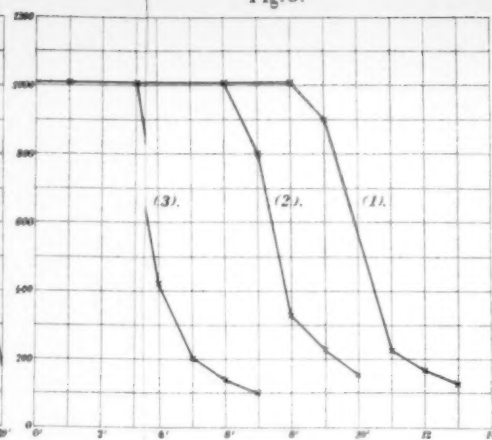


Fig. 2.

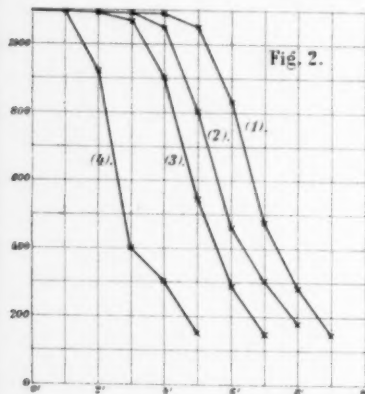


Fig. 4.

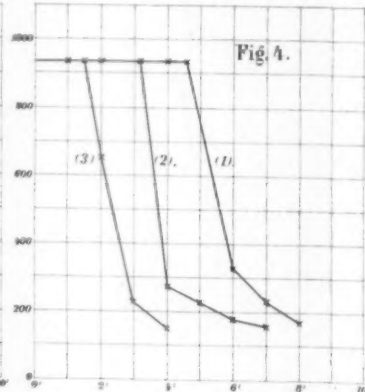


Fig. 5.

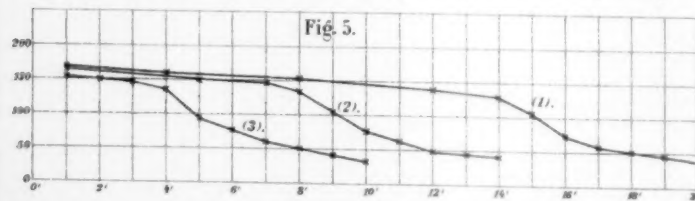


Fig. 6.

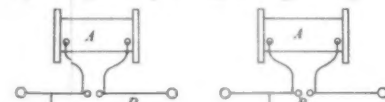
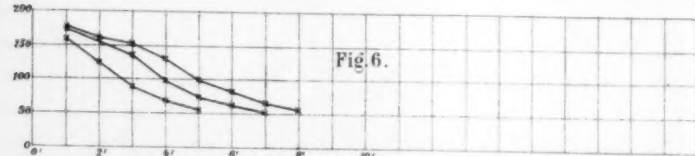


Fig. 23.

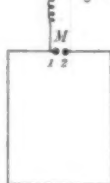


Fig. 24.

Fig. 25.

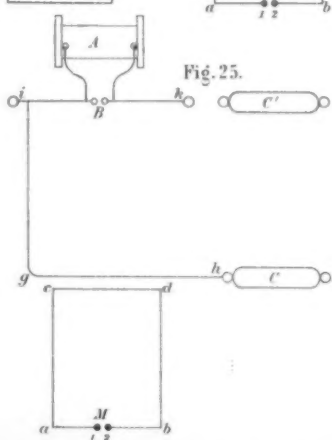
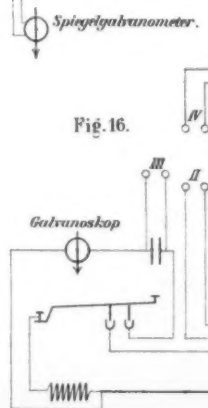


Fig. 16.



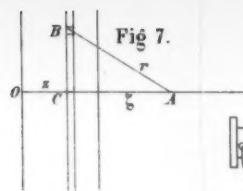


Fig. 7.

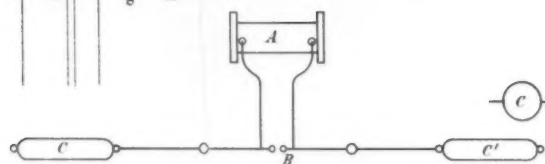


Fig. 26.

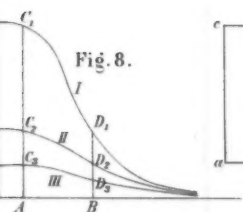


Fig. 8.



Fig. 9.

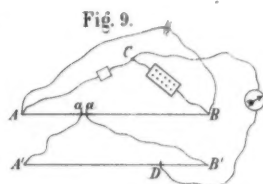


Fig. 29.

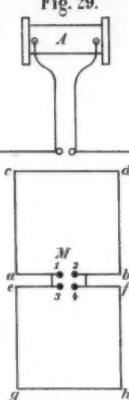


Fig. 10.
(Bt)

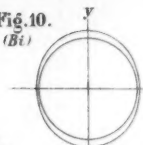


Fig. 12.
(Sb)

Fig. 11.
(Te)

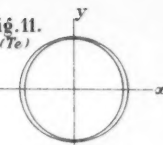


Fig. 13.
(Nt)

Fig. 14.
(Co)

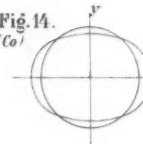


Fig. 15.
(Fe)

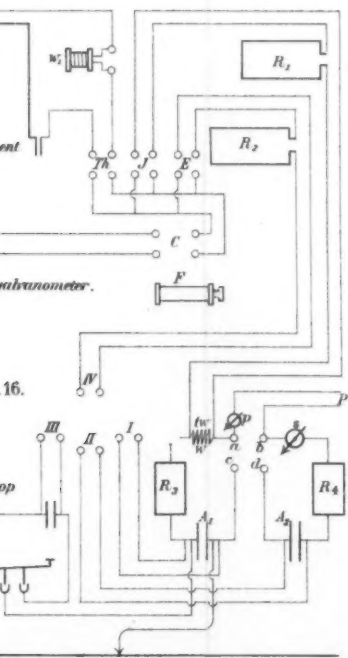
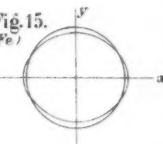


Fig. 17.

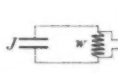


Fig. 18.

Fig. 19.

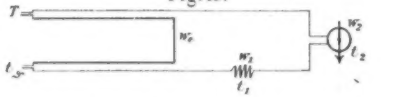


Fig. 20.

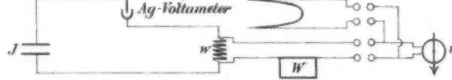


Fig. 21.

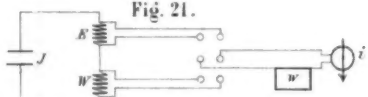


Fig. 22.

Fig. 27.

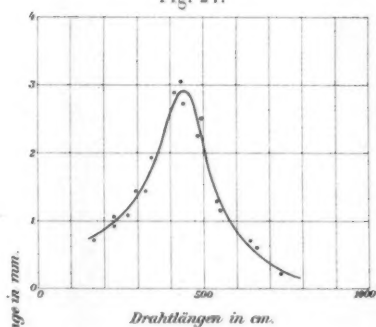


Fig. 28.

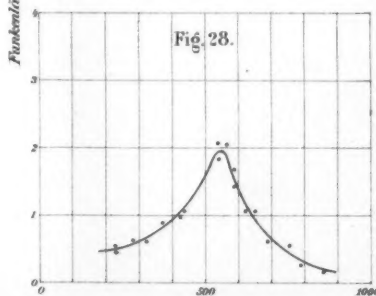


Fig. 10.

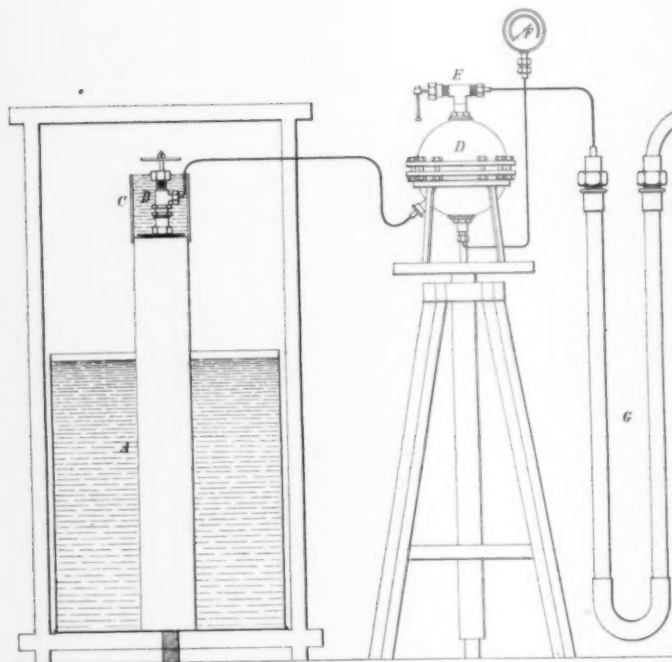
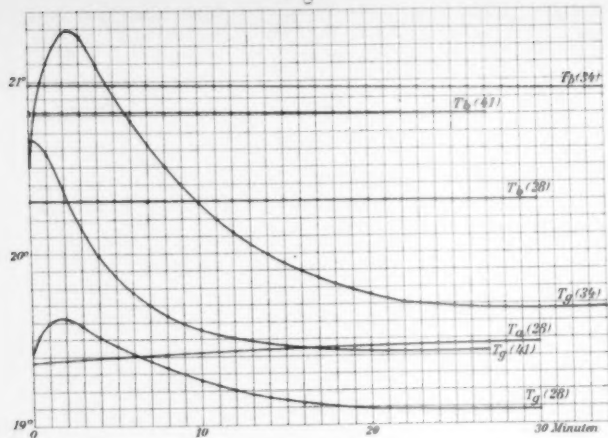


Fig. 9.

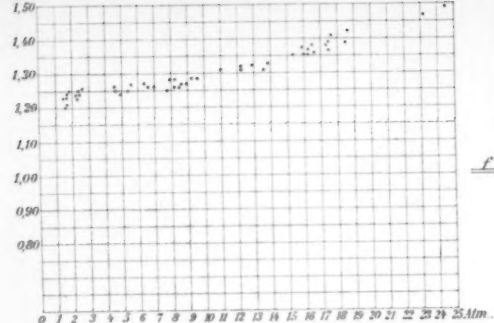


Fig. 7.

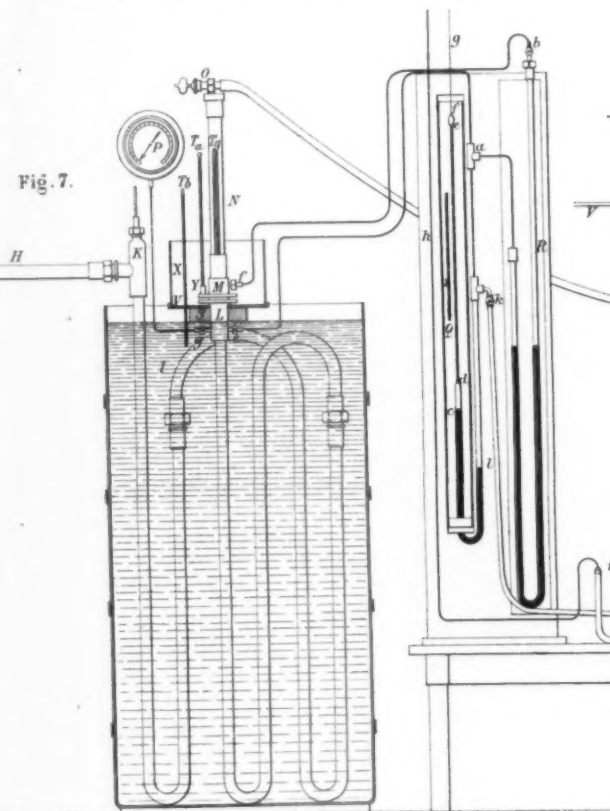
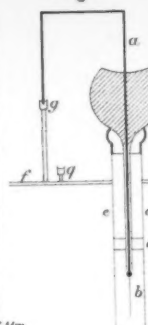
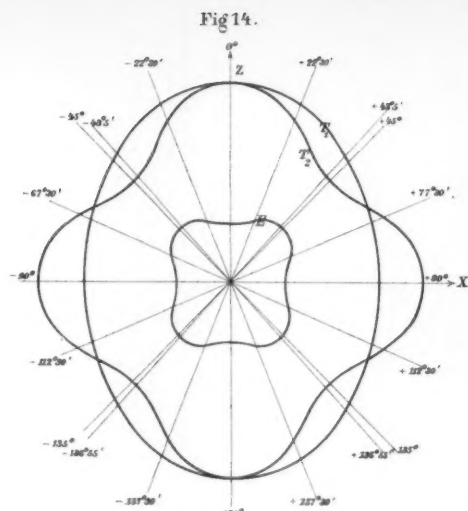
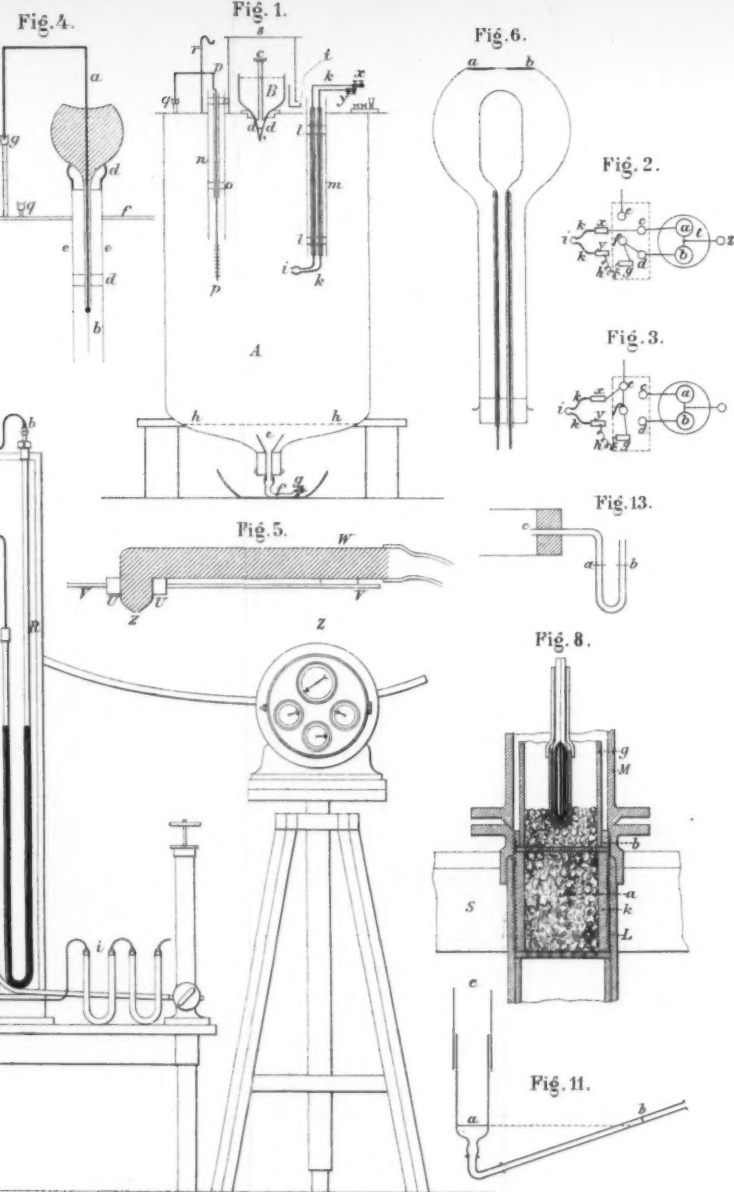


Fig. 4.





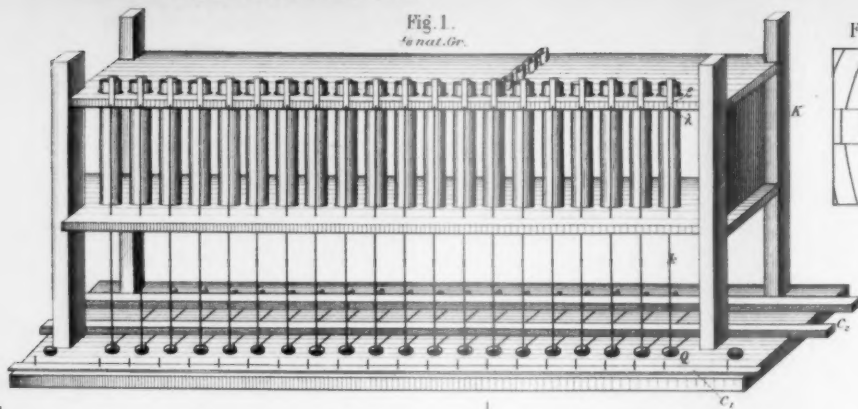


Fig. 7.b



Roth

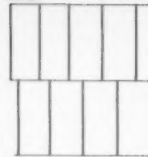
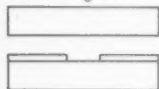


Fig. 7.a



Schnittlinie

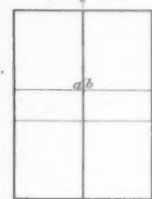


Fig. 8.

Fig. 16.

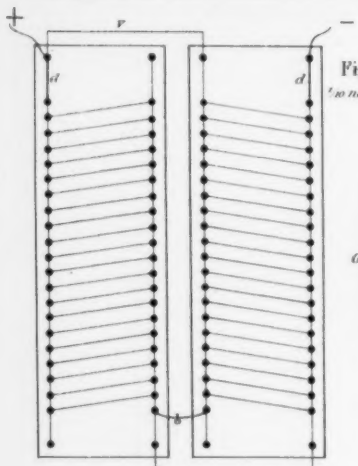
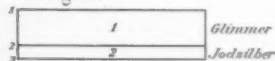


Fig. 2.

Fig. 3.

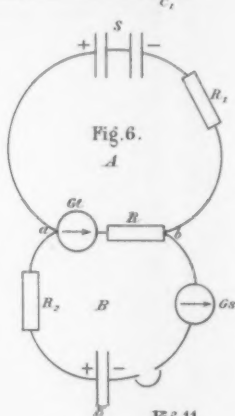
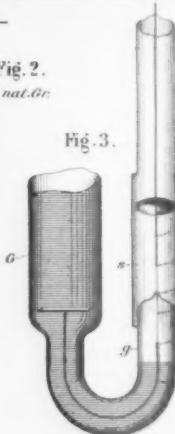


Fig. 6.

Fig. 11.

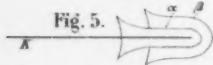
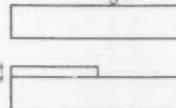


Fig. 5!

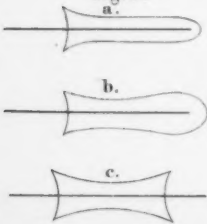


Fig. 4.

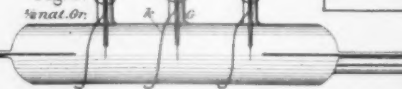


Fig. 9.



Roth



Richtung wachsender Jodsilberdicken

Fig. 13.

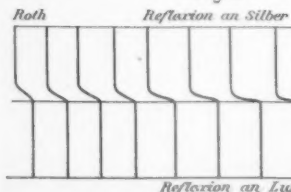


Fig. 18.

Reflexion an Silber

Violett

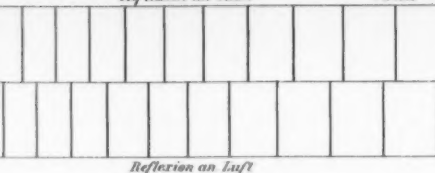


Fig. 12.

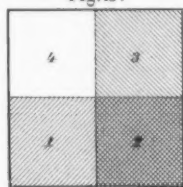


Fig. 14.



Fig. 15.

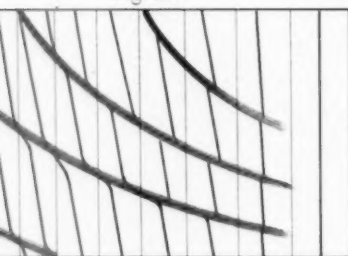
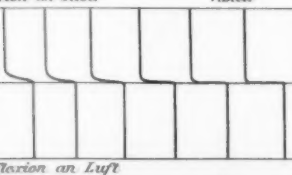


Fig. 13.

Reflexion an Silber

Violett



Reflexion an Luft

Fig. 21.

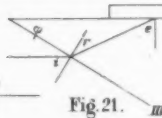


Fig. 22.

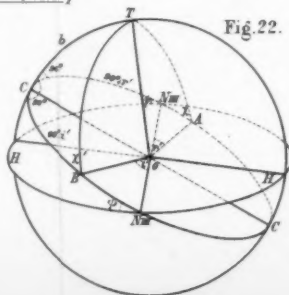


Fig. 19.

Roth

Violett

Reflexion an Silber-Glas

" " Silber-Luft

" " Luft



Fig. 10.

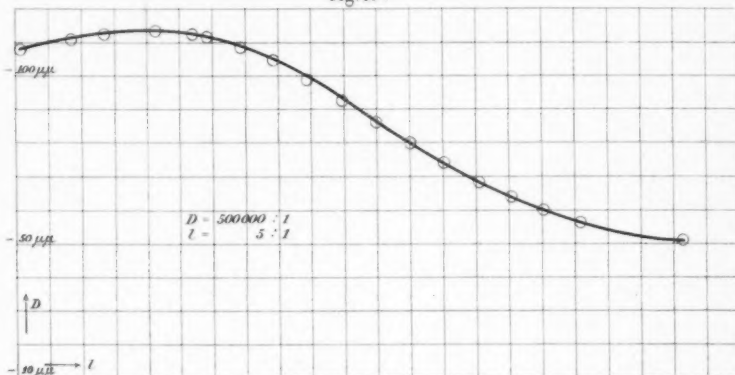


Fig. 17.

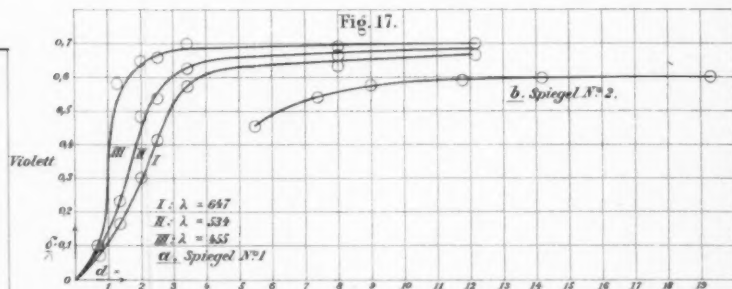
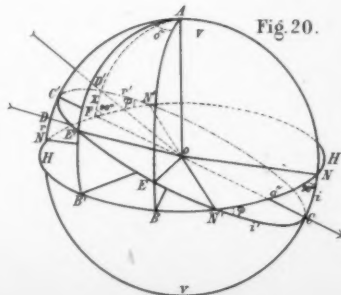
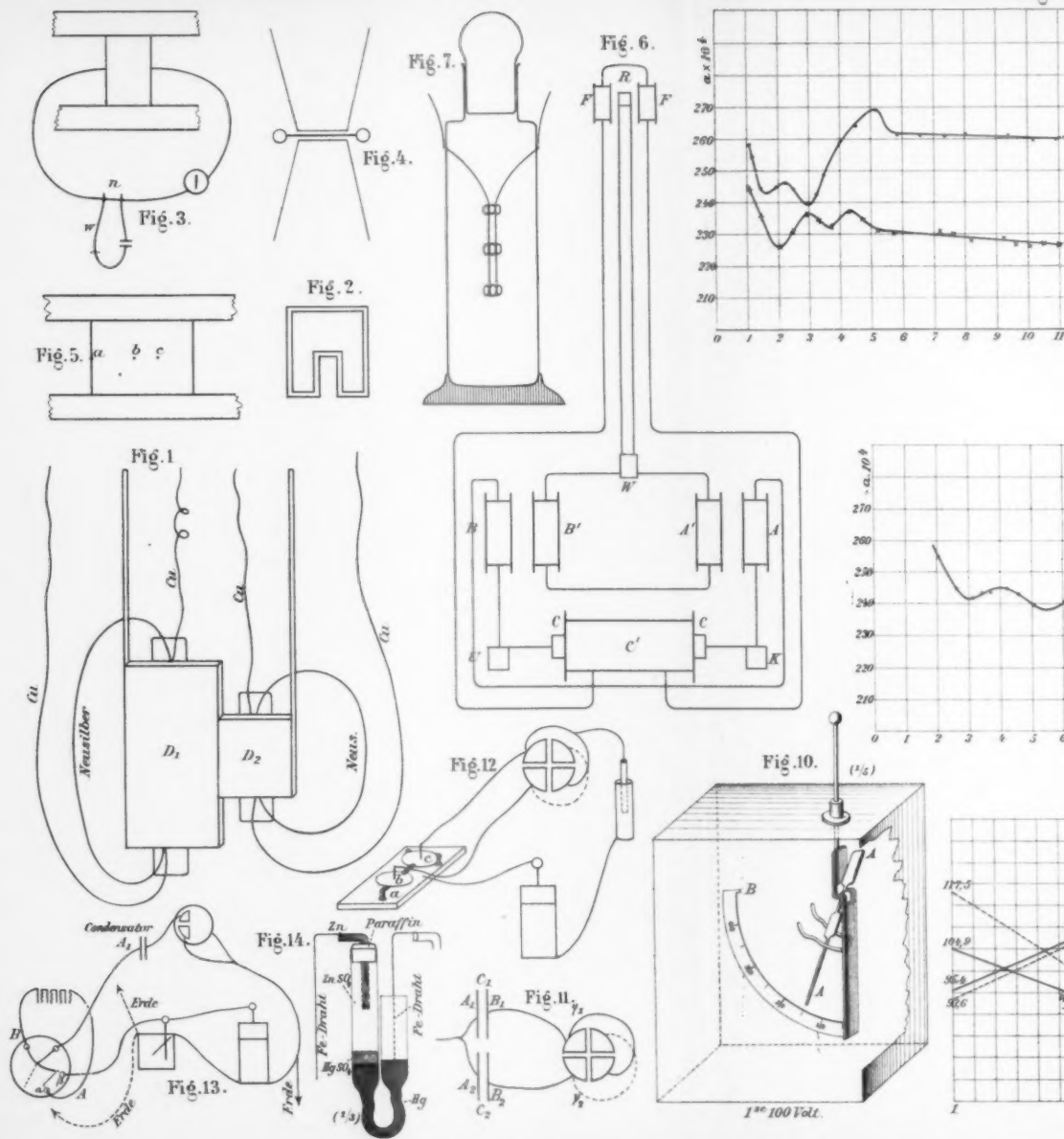


Fig. 20.





v. Ettingshausen Fig. 1-2. Nernst Fig. 3-5. Oberbeck Fig. 6. Pfeiffer

Fig. 8.

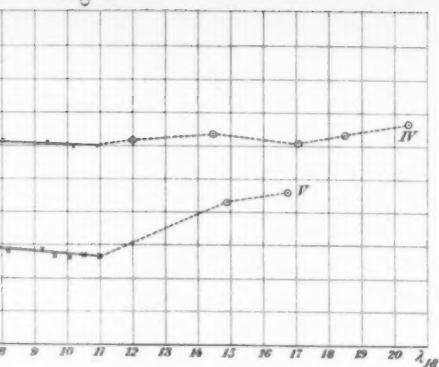


Fig. 9.

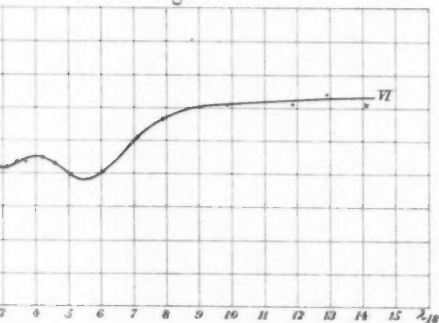


Fig. 18.

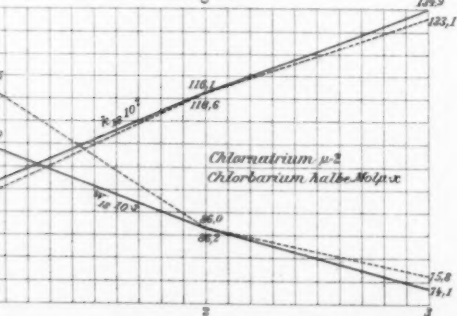


Fig. 15.

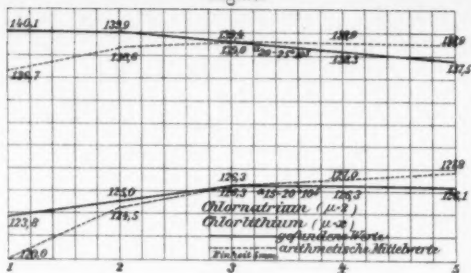


Fig. 16.

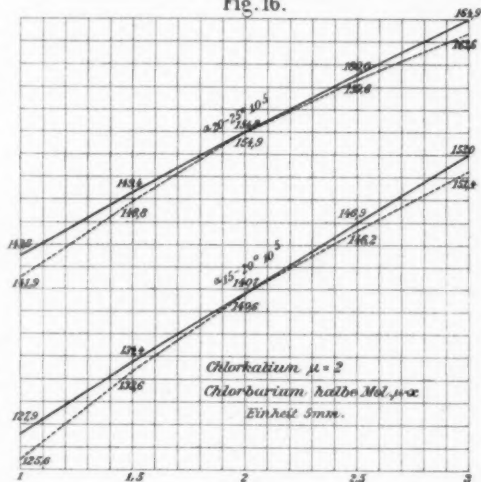


Fig. 17.

